

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C09D 133/06 C09D 133/14		(45) 공고일자	2000년04월01일
		(11) 등록번호	10-0250342
		(24) 등록일자	2000년01월04일
(21) 출원번호	10-1997-0707487	(65) 공개번호	특 1999-0007963
(22) 출원일자	1997년 10월 21일	(43) 공개일자	1999년 01월 25일
번역문제출일자	1997년 10월 21일		
(86) 국제출원번호	PCT/JP 96/01036	(87) 국제공개번호	WO 96/33243
(86) 국제출원일자	1996년 04월 16일	(87) 국제공개일자	1996년 10월 24일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 리히텐슈타인 사이프러스 독 일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 국내특허 : 중국 대한민국 미국		
(30) 우선권주장	95/97291 1995년 04월 21일 일본 (JP)		
(73) 특허권자	마츠시다 덴코 가부시키키가이샤 이마이 기요스케 일본 오사카후 가도마시 오아자 가도마 1048반 지도시바 실리콘 컴퍼니리미티 드 와따루 이찌세 일본국 도쿄 106 미나토-구 룩뽕기 6 쯔메 2-31		
(72) 발명자	오끼베 준코 일본 오오사까후 히라까따시 이까가끼따마찌 7-6-408 이노우에 미노루 일본 오오사까후 네야가와시 오오또시모또마찌 25-16-103 하루나 모또아끼 일본 오오사까후 오오사까시 쓰루미꾸 이마주미나미 1췌메 2-26-403 야스다 아유무 일본 오오사까후 히라까따시 고우리가오까 3-1-비4-209 스나가 다께시 일본 군마켄 기류시 히가시 3췌메 3-26-112 이와부찌 야스요 일본 군마켄 오오따시 니시신마찌 46-2 사또 노리오 일본 군마켄 사와군 사까이마찌 호즈미 1908-9		
(74) 대리인	박해선, 조영원		

요약 :

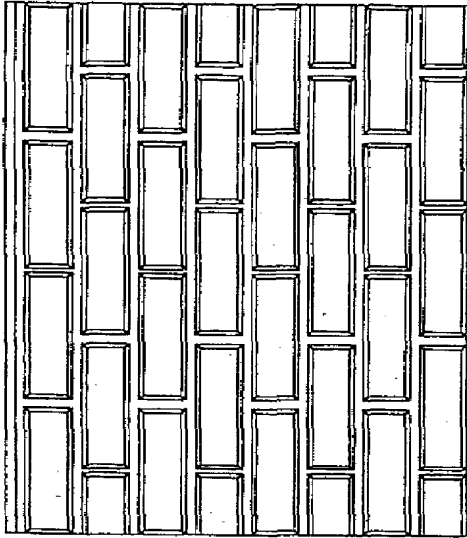
(54) 코팅용 수지 조성물

요약

본 발명은 경도와 내후성뿐만 아니라 인성도 우수한 코팅 필름을 형성시킬 수 있으며, 실온 경화와 가열 경화가 모두 가능하고, 또한 저장 안정성이 우수한 코팅 필름을 산출할 수 있는 코팅용 수지 조성물에 관한 것으로서, 상기 조성물은 화학식 $R^1_nSiX_{4-n}$ 으로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ; 화학식 $CH_2=CR^2(COOR^3)$ 으로 표시되는 아크릴레이트 에스테르 및/또는 메타크릴레이트 에스테르의 공중합체인 아크릴 수지 ; 및 경화 촉매를 필수 성분으로 함유한다. 또한, 상기 조성물은 상기 성분들을 2액으로 분리한 후, 적절히 혼합하여 사용된다.

본 발명은 또한 기재의 표면에 상기 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층을 갖는 수지-코팅 제품에 관한 것이다.

도면



도면

[발명의 명칭]

코팅용 수지 조성물

[기술분야]

본 발명은 코팅용 수지 조성물, 수지-코팅 제품 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 스테인레스와 같은 강판, 알루미늄과 같은 비철 금속, 콘크리트 또는 슬레이트와 같은 무기 건축 재료, 플라스틱 기재, 목재 등의 기재의 표면을 코팅시키는데 사용되며, 실온에서 방치시키거나 또는 열 처리함으로써 경화시킬 수 있고, 경도가 우수하며 내열성과 내후성이 양호한 코팅 필름을 형성시킬 수 있는 코팅용 수지 조성물 및 이것의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 기재의 표면에 상기 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층을 갖는 수지-코팅 제품 및 이것의 제조방법에 관한 것이다.

[배경기술]

종래, 스테인레스와 같은 강판, 알루미늄과 같은 비철 금속, 콘크리트 또는 슬레이트와 같은 무기 건축 재료, 목재, 플라스틱 기재 등의 표면 보호를 목적으로 하는 내구성 코팅 필름 형성용 코팅제로는, 가수분해성 오르가노실란을 가수분해 또는 부분 가수분해시킴으로써 수득되는 코팅제, 또는 상기 코팅용 조성물에 콜로이드성 실리카를 혼합한 코팅제가 공지되어 있다.

예를 들면, 일본 특허 공개 공보 제 51-2736호, 제 51-2737호, 제 53-130732호 및 제 63-168470호에는 알콕시기가 과량의 물에 의해 실란올로 전환되는 오르가노알콕시실란, 상기 오르가노알콕시실란의 가수분해물 및/또는 부분 축합물, 및 콜로이드성 실리카를 함유하는 코팅제가 제안되어 있다. 그러나, 상기 코팅제로부터 수득되는 코팅 필름은 이들의 높은 경도 및 양호한 내후성에 기인하여 기재 보호 용도에 매우 유용하나, 인성이 불충분하며, 필름 두께가 10 μ m 이상인 코팅 필름의 경우, 가열 경화 공정 동안에, 그리고 옥외 사용시나 급격한 온도 변화 발생시에 순쉽게 균열이 발생한다. 또한, 코팅 공정시, 코팅 필름의 두께를 10 μ m 이하로 엄격하게 조절하기가 어려우며, 특히 코팅 표면 또는 코팅 제품의 주변 또는 코팅 표면의 오목한 부분에서 필름 두께는 10 μ m를 초과함으로써, 제조불량을 유발한다. 소망하는 코팅 필름 특성을 수득하기 위해서, 상기 코팅제로부터 수득되는 코팅 필름은 약 100 $^{\circ}$ C 이상의 고온에서 또는 장시간 동안 열처리할 필요가 있으며, 따라서 상기 코팅제는 성형 방법이나 기재의 크기, 또는 내후성, 또는 옥외 및 기타 장소에 따라서, 몇몇 경우에는 편리하게 사용할 수 없다. 또한, 상기 코팅용 수지 조성물은 알콕시실란의 가수분해로부터 산출되는 실란올의 반응성이 매우 높아, 실온에서도 이들의 축합 반응이 단계적으로 진행됨으로써, 겔화가 발생하며, 안정성이 불량해지는 결과를 초래하는 것으로 알려져 있다. 특히, 도료의 전색제로서 안료를 첨가하여 상기 코팅용 조성물로부터 도료를 유도하는 경우, 상기 안정성은 또 다시 저하되어, 상기 코팅용 수지 조성물이 도료로 형성될 수 없게된다.

일본 특허 공개 공보 제 64-168호에 개시된 바와 같이, 또한 코팅 공정 직전에 알콕시실란의 부분 가수분해물 또는 부분 축합물에 경화제로서 물과 촉매를 첨가함으로써 알콕시기가 실란올로 전환되는 코팅제가 제안되었다. 그러나, 상기 코팅제는 또한 인성이 불량하여, 10 μ m 이상의 필름 두께에서는 균열이 순쉽게 발생한다. 상기 코팅제는 저장성이 우수하고, 안료 첨가에 의해 도료로 형성시키는 경우에도 비교적 안정성을 유지하는 반면, 소망하는 코팅 필름 특성을 수득하기 위해서는, 상기 코팅제를 약 100 $^{\circ}$ C 이상의 고온에서 또는 장시간 동안 열처리하는 것이 필요하다. 따라서, 상기 코팅제는 성형 방법이나 기재의 크기, 또는 내후성, 또는 옥외 및 기타 장소에 따라서 사용될 수 없다.

상기 및 기타 단점들을 해소할 목적으로, 일본 특허 공개 공보 제 63-268772호에는 실리콘 알콕시드를 주성분으로 함유하는 예비중합체, 경화 촉매 및 물을 포함하며, 실온 근처에서 경화되는 코팅제가 제안되었다. 그러나, 상기 코팅제는 인성이 개선되지 않아서, 코팅후 예비 코팅 금속의 가공, 코팅 처리후 폴리머

보네이트판의 가공 등을 수행하는 것이 불가능하다. 또한, 상기 코팅제는 코팅성과 경화성이 불량하여, 코팅제의 경화성이 습도에 의해 영향을 받는다는 결점이 있다.

일본 특허 공개 공보 제 4-175388호에는 오르가노실란의 부분 가수분해 올리고머, 실란올기-함유 폴리 오르가노실록산 및 경화 촉매를 함유하는 코팅제가 개시되어 있다. 그러나, 상기 코팅제는 인성과 경화성이 개선되었으며, 습도에 의해 영향을 받지 않는다는 장점이 있는 반면, 인성은 충분히 개선되지 않았다.

간략히, 오르가노알콕시실란 또는 이것의 가수분해물을 주성분으로 함유하는 코팅제는 높은 경도를 가지며 결함이 없고 내후성이 양호한 코팅 필름을 산출할 수 있는 것으로 입증되었다. 그러나, 상기 코팅 필름은 인성이 불량하여, 코팅 공정이나 사용 동안에 균열이 손쉽게 발생하며, 이것은 필름 두께가 10 μ m 이상인 경우에 특히 두드러진다. 또한, 상기 코팅제는 100℃ 이상의 고온에서의 소성 공정을 필요로 하여, 공장내에서의 코팅에 사용할 수 있으나, 옥외 또는 현장에서의 코팅은 어렵다. 또한, 상기 코팅제는 이것의 코팅액의 반응성이 높기 때문에, 이것의 코팅 제제의 저장성이 불량하다는 결점을 가진다.

또한, 가수분해성 실란 관능기외에, 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리에테르, 비닐 또는 기타 유기 수지를 주채로서 갖는 수지가 보고되어 있다. 이들은 예를 들면 일본 특허 공개 공보 제 5-287206호 및 제 5-302007호에 개시되어 있다. 그러나, 상기 주채는 유기 수지를 포함하기 때문에, 상기 수지는 주채 성분으로서 오르가노알콕시실란을 갖는 수지에 비해 내후성과 경도가 불량하다. 한편, 일본 특허 공개 공보 제 5-72928호 및 제 5-178998호에는 또한 주채내에 선형 폴리실록산을 가지며, 말단 또는 측쇄내에 중합성 아크릴레이트 관능기를 갖는 반응성 수지가 제안되어 있다. 그러나, 상기 주채는 선형 폴리실록산이기 때문에, 상기 수지는 충분한 경도를 취득할 수 없으며, 또한 몇몇 경우에 있어서, 이들은 고무 탄성체이어서 코팅용 수지로 부적합하다.

전술한 콘크리트, 시멘트 기재 또는 무기 경화체는 내열성과 내구성이 양호한 매우 우수한 물질이나, 이들의 표면을 코팅하지 않는 경우 수분이 침투하며, 내오염성 과 내산성이 부족하다는 결점을 가진다. 또한, 상기 물질의 코팅되지 않은 외관은 대다수의 경우 아름답지 않다.

이러한 결점을 해소하기 위해서, 상기 물질의 표면을 유기 코팅 물질로 코팅하는 것이 수행되었다. 그러나, 상기 유기 코팅 물질은 내후성과 필름 경도가 불량하여, 쉽게 균열이 발생하는 단점을 가진다.

이러한 이유로 인해, 유기 코팅 물질 대신, 물 유리와 관련한 무기 코팅제를 사용하는 시도가 행해졌다. 그러나, 이러한 시도는 풍해의 발생과 다공성 면에서 만족스럽지 못한 결과를 나타냈다.

[발명의 개시]

본 발명의 목적은 높은 경도와 내후성은 물론 높은 인성도 갖게 되는 코팅 필름을 형성시킬 수 있고, 10 μ m 이상의 필름 두께에서도 균열이 발생하지 않으며, 실온에서 경화 및 건조시킬 수 있으며, 또한 100℃ 이하의 저온에서 가열-축진에 의해 경화될 수 있고, 1년 이상 동안 안정한 상기 고성능 코팅 필름을 취득하도록 저장 안정성이 양호하며, 안료를 첨가하여 도료를 제조하는 경우 안정한 전색제로서 사용되어 상기 첨가한 안료에 의해 자유롭게 착색되는 코팅용 수지 조성물 및 이것의 제조 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 상기 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층을 기재의 표면에 갖는 수지-코팅 제품 및 이것의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

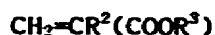
[화학식 1]



(식 중, R¹은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C₁₋₉의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n은 0 내지 3의 정수이며, X는 가수분해성 관능기이다) ;

(B) R³이 치환 또는 비치환된 C₁₋₉의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R³이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 상기 에폭시기 및 글리시딜기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R³이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R²는 수소 원자 또는 메틸기이다.) ; 및

(C) 경화 촉매를 필수 성분으로 함유한다 ;

상기 성분 (A)는 가수분해성 관능기 (X) 1당량당 물 0.001 내지 0.5몰을 사용하는 조건하에서, 상기 가수분해성 오르가노실란을 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액인 것이 바람직하다.

상기 성분 (A)는 바람직하게는 고휘 분획으로서 실리카 부분 (SiO₂의 중량비로 환산한 Si 함량) 5 내지 95 중량%를 함유한다.

상기 성분 (A)의 원료인 상기 가수분해성 오르가노실란의 50몰% 이상은 $n=1$ 을 갖는 오르가노실란인 것이 바람직하다.

상기 성분 (A)의 pH 값은 2.0 내지 7.0 범위인 것이 바람직하다.

상기 성분 (B)의 아크릴 수지는 바람직하게는 공중합성 단량체로서, n -부틸 메타크릴레이트 및 n -부틸 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 및 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상, 및 글리시딜 메타크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 함유한다.

상기 성분 (B)의 아크릴 수지는 또한 티올, 티오페놀 및 이들의 유도체로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 함유할 수 있다.

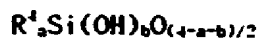
폴리스티렌으로 환산한, 상기 성분 (B)의 아크릴 수지의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 1,000 내지 50,000 범위, 더욱 바람직하게는 1,000 내지 12,000 범위이다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물에 있어서는, 상기 성분 (A) 1 내지 99 중량부에 대해서, 상기 성분 (B) 1 내지 99 중량부 (상기 성분 (A)와 성분 (B)의 합계는 100중량부임)가 배합되는 것이 바람직하다.

상기 성분 (C)의 경화 촉매는 알킬티타네이트, 주석 카르복실레이트, 알루미늄 화합물, 아민염, 아민계 실란 커플링제, 할로겐화 실란, 산 및 알칼리로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상의 것이 바람직하다.

바람직하게는, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은 또한 (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산을 필수 성분으로 함유한다 :

[화학식 3]



(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b 는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다).

또한, 상기 성분 (D)를 부가 함유하는 상기 코팅용 수지 조성물에 있어서는, 상기 성분 (A) 1 내지 94 중량부에 대해서, 상기 성분 (B) 5 내지 50 중량부 및 상기 성분 (D) 1 내지 94 중량부 (상기 성분 (A), (B) 및 (D)의 합계는 100중량부임)가 배합되는 것이 바람직하다.

폴리스티렌으로 환산한, 상기 성분 (D)의 중량 평균 분자량은 바람직하게는 700 내지 20,000 범위이다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물은 또한 (E) 안료를 필수 성분으로 함유할 수 있다.

본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은 상기 성분 (A)와 성분 (B)를 함유하는 수지 용액, 및 상기 성분 (C)를 함유하는 수지 용액으로 구성되며, 이들을 혼합해서 사용하는 2액형 코팅용 수지 조성물이다.

또한, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은 상기 성분 (A)와 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 상기 성분 (B)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은 상기 성분 (A)를 함유하는 수지 용액과, 상기 성분 (B)와 성분 (C)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용할 수 있다.

또한, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은 상기 성분 (D)를 필수 성분으로 함유하는 경우, 상기 성분 (A), 성분 (B) 및 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 상기 성분 (D)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용할 수 있으며, 또한 상기 성분 (A)와 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 상기 성분 (B)와 성분 (D)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용할 수 있다. 또한, 상기 코팅용 수지 조성물은 상기 성분 (A), 성분 (B) 및 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 상기 성분 (C)와 성분 (D)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용할 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품은 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층을 기재의 표면상에 가진다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품은 경우에 따라서, 기재의 표면상에 2개 이상의 수지층을 가질 수 있으며, 이 경우, 상기 수지층의 하나 이상은 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층이다.

바람직하게는, 본 발명에 의한 수지-코팅 제품은 또한 기재와 수지층 사이에, 제1층으로서 하도제층을 가진다.

상기 하도제층은 고형 분획으로서 에폭시 수지, 아크릴 수지, 아크릴 실리콘 수지, 염화 고무 수지, 우레탄 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르 수지 및 멜라민 수지로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 10중량% 이상 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층인 것이 바람직하다.

상기 하도제층은 (a-1) 하나의 분자내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하나 우레탄 결합은 갖지 않는 이소시아네이트 예비중합체 100중량부 ; (b-1) 하나의 분자내에 하나 이상의 메르캅토기와 2개 이상의 알콕시기를 함유하는 유기실리콘 화합물 1 내지 100중량부 ; (c-1) 에폭시-변성 실리콘 수지 100중량부 이하 ; 및 (d-1) 오르가노주석 화합물 및/또는 유기산의 주석염 0.01 내지 30중량부를 필수 성분으로 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층인 것이 바람직하다.

상기 성분 (a-1)의 이소시아네이트 예비중합체내의 이소시아네이트기는 벤젠 고리에 직접 결합되지 않는 것이 바람직하다.

상기 하도제층은 (a-2) 에틸렌-유형 단량체 99.5 내지 75몰%와, 화학식 $RSiX_mR'$ ($3-m$) (식중, R은 비닐기를

함유하는 1가의 탄화수소기이고, R' 는 C₁₋₁₀의 1가 탄화수소기이며, X는 C₁₋₄ 알콕실기, C₂₋₆ 알콕시알콕실기 및 C₂₋₄ 옥심기로 구성되는 군에서 선택되는 가수분해성 관능기이고, m은 1 내지 3의 정수임)로 표시되는 불포화기-함유 실리콘 화합물 0.5 내지 25몰%를 공중합시킴으로써 제조되는 가수분해성기-함유 비닐 공중합체 100중량부 ; 및 (b-2) 에폭시-변성 실리콘수지 0.1 내지 50 중량부를 필수 성분으로 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층인 것이 바람직하다.

상기 하도제층은 경우에 따라 안료를 함유할 수도 있다.

상기 수지층의 하나 이상은 2중 이상의 안료를 함유하는 수지 조성물의 분할 코팅 및/또는 2중 코팅에 의해 형성된 모양을 갖는 경화 수지층일 수 있다.

상기 수지층의 하나 이상은 1중 이상의 안료를 함유하는 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층일 수 있으며, 이어서 상기 경화 수지층상에, 안료를 전혀 함유하지 않는 코팅용 수지 조성물의 경화수지층이 형성될 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품에 대해서는, 휠 가공, 연신 가공, 타인 가공, 천공 가공, 절단 가공 및 프레스 가공중 하나 이상의 가공 공정을 수행할 수 있다.

상기 기재는 강판, 비철 금속, 무기 경화체, 유리, 플라스틱 기재 또는 목재중 어느 하나인 것이 바람직하다.

상기 무기 경화체는 벌크 밀도가 0.5g/cm³ 이상이고, 포화 급수시에서 절대 건조까지의 조건 변화에서 무기 경화 물질의 치수 변화가 0.5% 이하인 것이 바람직하다.

상기 무기 경화체는 돌기 가공부 및/또는 비균일한 모양을 가질 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 기재의 표면에 하나 이상의 수지층을 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 하나 이상의 수지층은 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물을 기재의 표면에 코팅한 후, 경화시킴으로써 형성된다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 또한 기재의 표면에 하도제 조성물을 코팅한 후, 상기 하도제 조성물을 경화시킴으로써, 상기 기재의 표면에 제1층으로서 하도제층을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 또한 기재의 표면에 상기 하도제층 및/또는 수지층을 형성시킨 후, 휠 가공, 연신 가공, 타인 가공, 천공 가공, 절단 가공 및 프레스 가공중 하나 이상의 가공을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 또한 상기 가공후에, 하나 이상의 수지층을 형성시키는 단계를 포함할 수 있다.

상기 기재는 강판, 비철 금속, 무기 경화체, 유리, 플라스틱 기재 또는 목재중 어느 하나인 것이 바람직하다.

상기 무기 경화체는 벌크 밀도가 0.5g/cm³ 이상이고, 포화 급수시에서 절대 건조까지의 조건 변화에서 무기 경화 물질의 치수 변화가 0.5% 이하인 것이 바람직하다.

상기 무기 경화체는 돌기 가공부 및/또는 비균일한 모양을 가질 수 있다.

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에서 사용되는 가공 무기 경화체의 한가지 예를 나타내는 평면도이다.





제2도는 제1도에 도시한 가공 무기 경화체의 비균일 부분을 나타내는 단면도이다.

[발명을 실시하기 위한 최량의 형태]

먼저, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물에 대하여 기술하고자 한다.

본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은 상기 성분 (A), 성분 (B) 및 성분 (C)를 필수 성분으로 함유하며, 경우에 따라서 성분 (D)를 함유하기도 한다.

성분 (A)의 실리카-분산 올리고머는 코팅 필름의 형성시의 경화 반응에 참여하는 관능기로서 가수분해성 관능기 (X)를 갖는 베이스 중합체의 주 성분이다. 상기 올리고머는 유기 용매 또는 물 (유기 용매와 물의 혼합 용매도 포함)에 분산된 콜로이드성 실란에, 상기 화학식 1로 표시되는 1중 이상의 가수분해성 오르노실란을 첨가한 후, 상기 콜로이드성 실리카중의 물 또는 별도로 첨가한 물로 상기 가수분해성 오르노실란을 부분 가수분해시킴으로써 제조할 수 있다.

상기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르노실란중의 R¹기는 치환 또는 비치환된 C₁₋₉의 1가 탄화수소기로서, 예를 들면 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기 또는 옥틸기와 같은 알킬기 ; 시클로펜틸기 또는 시클로헥실기와 같은 시클로알킬기 ; 2-페닐에틸기, 2-페닐프로필기 또는 3-페닐프로필기와 같은 아르알킬기 ; 페닐기 또는 톨릴기와 같은 아릴기 ; 비닐기 또는 알릴기와 같은 알케닐기 ; 클로로메틸기, -클로로프로필기 또는 3,3,3-트리플루오로프로필기와 같은 할로겐화 탄화수소기 ; 및 -메타크릴옥시프로필기, -글리시독시프로필기, 3,4-에폭시시클로헥실에틸기 또는 -메르캅토프로필기와 같은 치환 탄화수소기 등이며, 이들중, C₁₋₄의 알킬기와 페닐기가 합성의 용이함 또는 높은 수득성 면에서 바람직하다.

가수분해성 관능기 (X)의 예로는 알콕시기, 아세톡시기, 옥심기 (-O-N=C-R(R')) , 에녹시기 (-O-C(R)=C(R')R') , 아미노기, 아미녹시기 (-O-N(R)R') , 또는 아미드기 (-N(R)-C(=O)-R') (식중, R, R' 및 R' 는

기인 하나 이상의 화합물이다. 상기 성분 (B)는 전술한 제1, 제2 및 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 중에서, 각각 1종 이상, 즉 3종 이상의 화합물을 함유하는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체이다. 상기 성분 (B)는 전술한 제1, 제2 및 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트에서 선택되는 1종 이상의 화합물, 또는 전술한 것 이외의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트에서 선택되는 1종 이상의 또 다른 화합물을 추가로 함유하는 공중합체일 수 있다.

상기 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 코팅 필름의 인성을 향상시키는 필수 성분이고, 또한 성분 (A)와 성분 (D)간의 상용성을 향상시키는 효과를 가진다. 상기 목적을 위해서, R^3 의 치환 또는 비치환된 탄화수소기는 특정 규모 이상의 부피와 2이상의 탄소 원자를 갖는 것이 바람직하다. 상기 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 기재에 대한 코팅 필름의 접착 특성을 향상시키는 필수 성분이다. 상기 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 코팅 필름의 경화 공정시에 성분 (A)와 성분 (B), 그리고 필요에 따라 사용되는 성분 (D)간에 화학결합을 형성시켜, 상기 성분 (B)를 코팅 필름내에 고정시키는 기능을 한다. 상기 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 또한 성분 (A)와 성분 (B), 그리고 필요에 따라 사용되는 성분 (D)간의 사용성을 개선시키는 효과를 가진다.

성분 (B)인 아크릴 수지의 분자량은 성분 (A)와, 필요에 따라 사용되는 성분 (D)간의 상용성에 커다란 영향을 미친다. 성분 (B)의 아크릴 수지의 분자량이 폴리스티렌으로 환산한 중량 평균 분자량으로, 50,000 초과인 경우에는, 상 분리가 일어나 코팅 필름이 백화될 수 있다. 그러므로, 성분 (B)의 아크릴 수지의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌으로 환산하여 50,000 이하, 바람직하게는 12,000 이하이어야 한다. 또한, 성분 (B)의 아크릴 수지의 중량 평균 분자량의 하한값은 폴리스티렌으로 환산하여 1,000인 것이 바람직하다. 상기 분자량이 1,000 미만인 경우에는, 코팅 필름의 인성이 저하되어 필름이 쉽게 균열되기 때문에, 바람직하지 않다. 에폭시기를 갖는 상기 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 공중합체내의 단량체의 몰비로 2% 이상인 것이 바람직하다. 상기 비율이 2% 미만인 경우에는, 코팅 필름의 접착 특성이 불충분하게 된다. 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 갖는 상기 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트는 공중합체내의 단량체의 몰비로 2 내지 50% 인 것이 바람직하다. 상기 비율이 2%미만인 경우에는, 성분 (B)와 성분 (A), 그리고 필요에 따라 사용되는 성분 (D)간의 상용성이 저하되어, 코팅 필름이 백화될 수 있다. 성분 (B)의 비율이 50% 초과인 경우에는, 성분 (B)와 성분 (A), 그리고 필요에 따라 사용되는 성분 (D)간의 결합 밀도가 지나치게 높아져, 성분 (B)의 본래의 첨가 목적적인 인성의 개선을 달성할 수 없다.

성분 (B)의 합성에는, 공지의 유기 용매를 사용하는 용액 중합, 에멀전 중합 또는 서스펜션 중합에 의한 중합 공정, 또는 음이온 중합 공정, 또는 양이온 중합 공정이 사용되나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

용액 중합에 의한 라디칼 중합 공정에서는, 예를 들면 공지 방법으로, 상기 제1, 제2 또는 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트를 반응 용기내의 유기 용매에 용해시키고, 라디칼 중합 개시제를 첨가한 후, 그 혼합물을 질소 흐름하에서 가열하여 반응시킨다. 유기 용매로는, 예를 들면 톨루엔, 크실렌, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸에틸 케톤, 메틸이소부틸 케톤, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르, 에틸렌글리콜 아세테이트 모노에틸에테르 등이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 라디칼 중합 개시제로는, 예를 들면 쿠멘 히드록시퍼옥사이드, tert-부틸 히드록시퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, di-tert-부틸퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 라우로일 퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴, 과산화수소- Fe^{2+} 염, 퍼설페이트- $NaHSO_3$, 쿠멘 히드رو퍼옥사이드- Fe^{2+} 염, 벤조일퍼옥사이드-디메틸아닐린, 퍼옥사이드-트리에틸알루미늄 등이 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다. 분자량을 조절하기 위해서는, 연쇄이동제를 첨가할 수 있다. 상기 연쇄이동제로는, 예를 들면 모노에틸 하이드록시 또는 p-벤조퀴논과 같은 퀸 ; 에틸 메르캅토아세테이트, n-부틸 메르캅토아세테이트, 2-에틸헥실 메르캅토아세테이트, 메르캅토시클로헥산, 메르캅토시클로펜탄 또는 2-메르캅토에탄올과 같은 티올 ; 디-3-클로로벤젠 티올, p-톨루엔 티올 또는 벤젠 티올과 같은 티오펜올 ; γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란과 같은 티올 유도체 ; 페닐피크릴 히드라진 ; 디페닐아민 ; 또는 tert-부틸 카테콜이 사용될 수 있으나, 이들로 제한되는 것은 아니다.

성분 (C)인 경화 촉매는 성분 (A)와 성분 (B), 그리고 필요에 따라서 사용되는 성분 (D)간의 축합 반응을 촉진시킴으로써 코팅 필름을 경화시킨다. 상기 촉매의 예로는 알킬티타네이트 ; 주석 옥탈레이트, 디부틸 주석 디라우릴레이트 또는 디옥틸 주석 디말레이트와 같은 주석 카르복실레이트 ; 디부틸 아민-2-헥소에이트, 디메틸아민 아세테이트 또는 에탄올아민 아세테이트와 같은 아민염 ; 테트라메틸암모늄 아세테이트와 같은 tert-암모늄 카르복실레이트 ; 테트라에틸펜트아미드와 같은 아민 ; N- β -아미노에틸- γ -아미노프로필메틸 디메톡시실란과 같은 아민계실란 카플링제 ; p-톨루엔술폰산, 프탈산 또는 염산과 같은 산 ; 알루미늄 알콕시드 또는 알루미늄 킬레이트와 같은 알루미늄 화합물 ; 수산화칼륨과 같은 알칼리촉매 ; 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라부틸 티타네이트 또는 티타늄 테트라아세틸아세토네이트와 같은 티타늄 화합물 ; 및 메틸 트리클로로실란, 디메틸 디클로로실란 또는 트리메틸 모노클로로실란과 같은 할로겐화 실란이 있다. 그러나, 상기 물질은 성분 (A)와 성분 (B), 그리고 필요에 따라서 사용되는 성분 (D)간의 축합에 효과적인 한, 특별한 제한은 없다.

필요에 따라서 사용되는, 실란올기를 함유하는 성분 (D)의 폴리오르가노실록산은 상기 화학식 3의 평균 조성식으로 표시되며, 성분 (A) 및 성분 (B)와의 축합 반응에 의해 경화 코팅 필름의 형성에 참여함으로써, 상기 코팅 필름의 평활성, 기계적 강도 및 인성을 추가로 개선시키는 작용을 하는 성분이다. 상기 화학식 3중의 R^4 의 예는 상기 화학식 1 중의 R^1 의 것과 동일하나, 바람직하게는 C_{1-4} 의 알킬기, 페닐기, 비닐기, γ -글리시독시프로필기, γ -아미노프로필기 또는 3,3,3-트리플루오로프로필기와 같은 치환된 탄화수소, 더욱 바람직하게는 메틸기 또는 페닐기이다. 상기 화학식 3중의 기호 a 및 b는 전술한 관계를 만족하는 수이다. a의 값이 0.2 미만이거나 또는 b의 값이 3 초과인 경우에는, 경화 코팅 필름에 균열이 발생한다. a의 값이 2 초과 4이하이거나 또는 b의 값이 0.0001미만인 경우에는, 경화 반응이 진행되지 않는다.

실란올기를 함유하는 상기 폴리오르가노실록산은, 예를 들면 메틸 트리클로로실란, 디메틸 디클로로실란, 페닐 트리클로로실란, 디페닐 트리클로로실란, 또는 이들에 상응하는 알콕시실란의 1종 이상의 혼합물을

공지의 방법에 의해 다량의 물로 가수분해시킴으로써 수득할 수 있다. 상기 가수분해 반응을 공지의 방법으로 수행하여, 실란올기를 함유하는 오르가노실록산을 수득하는 경우에는, 알콕시실란의 일부가 가수분해되지 않은 채로 잔류할 수 있다. 이것은 몇몇 경우에 있어서는, 실란올기와 알콕시기가 공존하는 폴리 오르가노실록산이 수득될 수 있다는 것을 의미하나, 상기 폴리 오르가노실란은 어떠한 문제도 유발함이 없이, 본 발명에 사용될 수 있다.

실란올기를 함유하는 성분 (D)의 폴리 오르가노실록산의 중량 평균 분자량은 폴리스티렌으로 환산하여 바람직하게는 700 내지 20,000 범위이다. 분자량이 상기 범위 이하인 경우에는 코팅 필름의 인성이 지나치게 저하되어 필름에 균열이 발생하며, 상기 범위 이상인 경우에는 코팅 필름내의 수지가 상 분리되어 백화되는 경향이 있기 때문에, 바람직하지 않다.

성분 (A)와 성분 (B)의 배합비는 이들의 합을 100중량부로 하였을 때, 바람직하게는 성분 (A)가 1 내지 99중량부 및 성분 (B)가 1 내지 99 중량부이며, 더욱 바람직하게는 성분 (A)가 5 내지 95중량부 및 성분 (B)가 5 내지 95중량부이다. 상기 경우에 있어서, 또한 성분 (A)의 비율이 99중량부 초과인 경우에는 코팅 필름내에 균열이 발생하며, 상기 비율이 1중량부 미만인 경우에는 코팅 필름의 경도를 충분하게 수득할 수 없다.

상기 코팅용 수지 조성물이 성분 (D)를 추가로 함유하는 경우, 성분 (A), 성분 (B) 및 성분 (D)의 배합비는 이들의 합을 100중량부로 하였을 때, 바람직하게는 성분 (A)가 1 내지 94중량부, 성분 (B)가 5 내지 50중량부 및 성분 (D)가 1 내지 94중량부이고, 더욱 바람직하게는 성분 (A)가 20 내지 94중량부, 성분 (B)가 5 내지 50중량부 및 성분 (D)가 20 내지 94중량부이다. 성분 (A)의 비율이 94중량부 초과인 경우에는 코팅 필름내에 균열이 발생하며, 상기 비율이 1중량부 이하인 경우에는 코팅 필름의 경도를 충분하게 수득할 수 없다. 성분 (B)의 비율이 50중량부 초과인 경우에는 코팅 필름의 내후성을 수득할 수 없으며, 5중량부 미만인 경우에는 충분한 인성을 수득할 수 없다.

성분 (C)의 첨가량은 성분 (A), 성분 (B), 그리고 필요에 따라서 사용되는 성분 (D)의 전체량 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.001 내지 10중량부이다. 상기 양이 0.001 중량부 미만인 경우에는 수지가 정상 온도에서 경화되지 않는 경우가 있으며, 상기 양이 10중량부 초과인 경우에는 수지의 내열성과 내후성이 저하되는 경우가 있다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물은 이것에 안료를 첨가함으로써 도료로 형성시킬 수 있다. 첨가되는 안료는 바람직하게는 카본 블랙, 퀴나크리돈, 나프톨 레드, 시아닌 블루, 시아닌 그린 또는 한자 옐로우와 같은 유기 안료 : 또는 산화 티타늄, 황산 바륨, 산화 제2철 또는 복합 금속 산화물과 같은 무기 안료이다. 이들 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상을 조합해서 사용할 수도 있다. 안료의 첨가량은 안료의 종류에 따라서 은폐성이 다르기 때문에 특별한 제한은 없으나, 바람직한 양은 성분 (A)와 성분 (B), 그리고 필요에 따라서 사용되는 성분 (D)의 전체 고형 분획 100중량부당 5 내지 80중량부이다. 상기 양이 5중량부 미만인 경우에는 은폐성이 불량하고, 상기 양이 80중량부 초과인 경우에는 코팅 필름의 평활성이 불량하게 된다. 안료의 분산은 통상적인 공정에 의해서 수행될 수 있다. 상기 공정에서는, 분산제, 분산 보조제, 증점제, 커플링제 등이 함께 사용될 수 있다.

코팅 필름의 두께는 0.1 내지 100 μ m일 수 있으나, 특별한 제한은 없다. 그러나, 코팅 필름이 균열이나 박리됨이 없이 장시간 동안 안정한 접착력을 유지하기 위해서, 상기 두께는 1 내지 50 μ m인 것이 바람직하다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물은 통상의 도포 방법으로 코팅할 수 있으며, 예를 들면 브러시 도장, 분무, 침적, 플로우, 로울, 커튼 또는 나이프 공정과 같은 각종 도포 방법들을 선택할 수 있다. 유기 용매로의 희석비는 특별한 제한이 없으며, 필요에 따라서 선택할 수 있다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물에는, 균일화제, 증점제, 안료, 염료, 알루미늄 페이스트, 유리 원료 혼합물, 금속 분말, 산화방지제 또는 자외선 흡수제를, 본 발명의 효과에 악 영향을 미치지 않는 범위내에서 필요에 따라 첨가할 수 있다.

본 발명의 코팅용 수지 조성물은 2액형 수지 조성물로서 사용하는 것이 바람직하며, 예를 들면 하기 (1), (2) 또는 (3)의 방법이 사용된다 :

(1) 성분 (A)와 성분 (B)를 함유하는 수지 용액과, 성분 (C)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용하는 방법 ;

(2) 성분 (A)와 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 성분 (B)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용하는 방법 ; 또는

(3) 성분 (A)를 함유하는 수지 용액과, 성분 (B)와 성분 (C)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용하는 방법.

또한, 본 발명의 코팅용 수지 조성물이 성분 (D)를 추가로 함유하는 경우, 상기 코팅용 수지 조성물은 또 다른 2액형 수지 조성물로서 사용될 수 있으며, 예를 들면 하기 (4), (5) 또는 (6)의 방법이 사용된다 :

(4) 성분 (A), 성분 (B) 및 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 성분 (D)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용하는 방법 ;

(5) 성분 (A)와 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 성분 (B)와 성분 (D)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용하는 방법 ; 또는

(6) 성분 (A), 성분 (B) 및 성분 (C)를 함유하는 수지 용액과, 성분 (C)와 성분 (D)를 함유하는 수지 용액을 혼합해서 사용하는 방법.

상기 (1) 내지 (6)의 방법이 있어서, 각 성분을 혼합하는 보다 구체적인 방법에는 특별한 제한이 없으나, 방법 (4)의 경우에는, 성분 (A)를 함유하는 수지용액을 성분 (B)를 함유하는 수지 용액과 혼합하고, 이것에 성분 (C)를 함유하는 수지 용액을 혼합한 후 (여기에서, 60°C에서 가열함으로써 상기 반응을 촉진시킬

수 있음), 이것에 성분 (D)를 함유하는 수지 용액을 추가로 혼합하는 방법이 사용된다. 또한, 각 성분의 혼합은 공지의 방법, 예를 들면 통상의 교반 장치를 사용하여 수행하면 충분하나, 혼합 수단은 이것으로 제한되는 것은 아니다.

또한, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물은 다음과 같은 수지-코팅 제품을 제공한다.

상기 수지-코팅 제품은 기재의 표면에, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층을 가진다.

경화 수지층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 0.1 내지 100 μ m일 수 있다. 그러나, 코팅 필름이 균열이나 박리됨이 없이 장시간 동안 안정한 접착력을 유지하도록 하기 위해서, 상기 두께는 1 내지 50 μ m인 것이 바람직하다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품은 경우에 따라서, 기재의 표면에 2개 이상의 수지층을 가질 수 있다. 이 경우, 상기 수지층의 하나 이상은 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층이다. 즉, 전술한 수지층 모두가 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층일 필요가 없으며, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층과, 본 발명에 의하지 않은 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층이 혼재할 수 있다.

본 발명에 의하지 않은 사용 가능한 코팅용 수지 조성물에는 특별한 제한이 없으며, 예를 들면 프탈산 수지 에나멜 (예 : 닛뵙 페인트 가부시끼가이샤제의 Unipack 200), 폴리우레탄 수지 코팅 (예 : 도우베 가부시끼가이샤제의 Toa Urethane #100), 아크릴 수지 (예 : 간사이 페인트 가부시끼가이샤제의 AP Enamel)가 있다. 이들은 예를 들면 내후성이 열화되고 경도가 저하된 유기 코팅 필름을 보호하고, 유기 코팅물에 의해 본 발명의 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층에 의장성을 부여하는 목적으로 사용된다.

전술한 바와 같은, 본 발명에 의하지 않은 코팅용 수지 조성물의 두께는 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 0.1 내지 100 μ m, 더욱 바람직하게는 1 내지 50 μ m일 수 있다. 상기 두께가 0.1 μ m미만인 경우에는, 은폐성이 불량해지고, 균일한 코팅 필름의 수득이 어려워지는 등의 문제가 발생한다. 상기 두께가 100 μ m초과인 경우에는, 예를 들면 코팅 필름내에 균열이 손쉽게 발생하는 문제가 있다.

바람직하게는, 본 발명에 의한 수지-코팅 제품은 높은 접착성을 수득하기 위해서, 상기 기재와 수지층 (수지층이 복수인 경우, 최하층) 사이에 제1층으로서 하도제층을 추가로 함유한다.

상기 하도제층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 0.1 내지 50 μ m, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 10 μ m일 수 있다. 상기 두께가 지나치게 얇은 경우에는, 균일한 코팅 필름의 수득이 어려워지는 문제가 발생한다. 반면에, 상기 두께가 지나치게 두꺼운 경우에는, 건조 공정시에 발포의 위험이 있다.

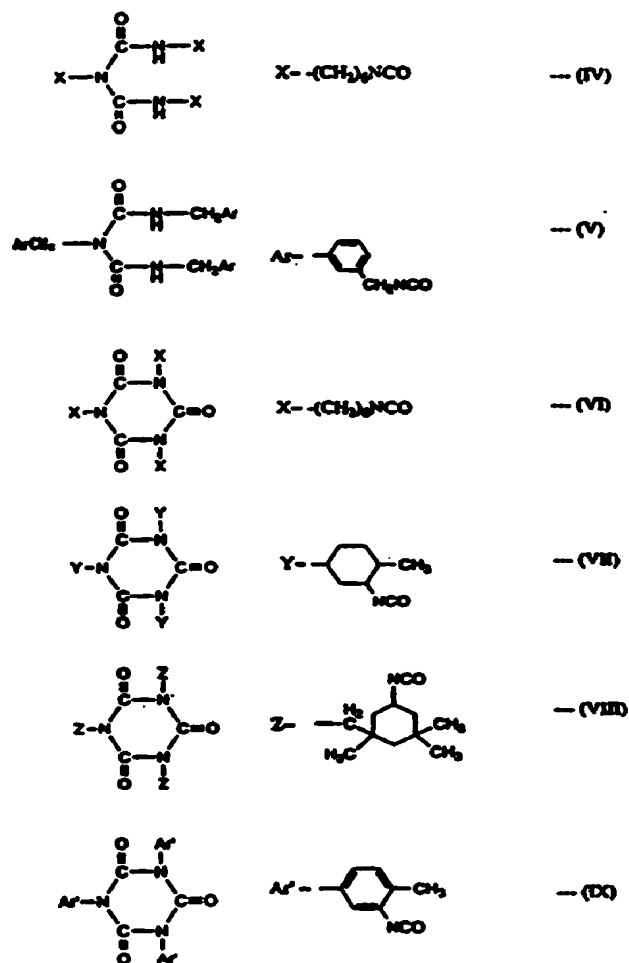
상기 하도제층은, 예를 들면 고형 분획으로서 에폭시 수지, 아크릴 수지, 아크릴 실리콘 수지, 염화 고무 수지, 우레탄 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르 수지 및 멜라민 수지로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 10중량% 이상 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층이다.

상기 하도제층은 상기 언급한 것들로 제한되지 않는다. 예를 들면, 하도제층은 (a-1) 하나의 분자내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하나 우레탄 결합을 갖지 않는 이소시아네이트 예비중합체 100중량부 ; (b-1) 하나의 분자내에 하나 이상의 메르캅토기와 2개 이상의 알콕시기를 함유하는 유기 실리콘 화합물 1 내지 100중량부 ; (c-1) 에폭시-변성 실리콘 수지 100중량부 이하 ; 및 (d-1) 오르가노주석 화합물 및/또는 유기산의 주석염 0.01 내지 30중량부를 필수 성분으로 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층일 수 있다.

빛에 의한 변색이 발생하지 않는 것이 요구되는 경우, 상기 성분 (a-1) 중에 함유된 이소시아네이트기는 벤젠 고리에 직접 결합되지 않는 것이 바람직하다.

성분 (a-1)의 구체적인 예로는, 비제한적으로 헥사메틸렌디이소시아네이트, 톨릴렌디이소시아네이트, m-크실릴렌디이소시아네이트, 트리스(2-히드록시에틸)이소시아네이트 등이 있으며, 또한 이들의 부분 가수분해 생성물 또는 삼량화물, 및 이들 이소시아네이트의 혼합물의 반응 생성물이 있다. 이들중, 내후성 면에서, 우레탄 결합을 갖지 않으며, 벤젠 고리에 직접 결합되지 않는 것들이 본 발명의 사용에 바람직하다. 이들의 예로는 불렛 결합을 갖는 하기 화학식 4 또는 화학식 5로 표시되는 화합물, 또는 이소시아네이트 고리를 갖는 하기 화학식 6, 화학식 7, 화학식 8 또는 화학식 9로 표시되는 화합물이 있다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상의 조합체로 사용될 수 있다.

[화학식]



성분 (b-1)의 유기 실리콘 화합물은 유기 화합물과 반응하는 메르캅토기, 및 무기 화합물과 반응하는 알콕시기를 갖는 실란 커플링제이며, 접착성-향상제로서 작용한다. 상기 유기 실리콘 화합물로는, 예를 들면 $HS(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, $HS(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$, $HS(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$, $HS(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$, $HS(CH_2)_3Si(CH_2)(OCH_3)_2$ 등과 같은 실란, 및 이것의 가수분해물이 있으며, 이들로 제한되지는 않는다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상의 조합체로 사용될 수 있다.

성분 (b-1)의 유기 실리콘 화합물의 배합량은 성분 (a-1)의 이소시아네이트 예비중합체 100중량부에 대하여, 1 내지 100중량부, 바람직하게는 3 내지 50중량부이다. 유기 실리콘 화합물의 배합비가 1중량부 미만인 경우에는 접착성이 충분히 발휘되지 않고, 또한 코팅 필름의 강도가 저하될 수 있으며, 상기 배합비가 100중량부 초과인 경우에는 접착성이 저하되는 경향이 있다.

성분 (c-1)의 에폭시-변성 실리콘 수지는 하도제의 접착성과 내자외선성을 향상시키는데 기여한다. 상기 에폭시 수지 성분은 글리시딜기, 3,4-옥시시클로헥실기 등과 같은 옥시란 산소를 갖는 화합물을 함유하는 저중합체 또는 중합체이다. 상기 에폭시 수지 성분은 경화제로서 각종 산 무수물, 아민 등을 사용할 수 있다. 상기 경화제 성분으로는, 예를 들면 프탈산 무수물, 말레인산 무수물, 헥사하이드로프탈산 무수물, 피로멜리트산 무수물, 도데실숙신산 무수물 등이 있으며, 이들로 제한되지는 않는다. 이들은 단독으로, 또는 2종 이상의 조합체로 사용될 수 있다.

성분 (c-1)의 에폭시-변성 실리콘 수지의 배합량은 성분 (a-1)의 이소시아네이트 예비중합체 100중량부에 대하여, 고형 성분으로서 100중량부 이하, 바람직하게는 3 내지 50중량부이다. 상기 에폭시-변성 실리콘 수지의 배합비가 100중량부 초과인 경우에는, 내후성과 접착성이 손상을 입게 되고, 또한 하도제 수지의 안정성 면에서도 바람직하지 않다.

성분 (d-1)의 오르가노주석 화합물 및/또는 유기산의 주석염은 기타 다른 하도제 성분중에 함유된 이소시아네이트기, 알콕시실릴기, 실란올기 등에 대한 반응 촉매로서 작용한다. 상기 주석 화합물로는, 예를 들면 주석 옥토에이트와 같은 주석 카르복실레이트 ; 디부틸주석 아세테이트, 디부틸주석 라우레이트, 디부틸주석 말레이트 또는 디부틸주석 프탈레이트와 같은 오르가노주석 카르복실레이트 ; 이들 화합물과 알콕시실란, 예를 들면 테트라메톡시실란 또는 테트라에톡시실란과의 탈에스테르화 반응 생성물 ; 디부틸주석 산화물과 같은 오르가노주석 산화물 또는 이것의 에스테르의 반응 생성물 등이 있으며, 이들로 제한되지는 않는다.

성분 (d-1)의 배합량은 성분 (a-1)의 이소시아네이트 예비중합체 100중량부에 대하여, 0.01 내지 30중량부, 바람직하게는 0.05 내지 10중량부이다. 성분 (d-1)의 배합량이 0.01 중량부 미만인 경우에는 접착성,

특히 접착 내수성이 저하될 수 있고, 상기 배합량이 30중량부 초과인 경우에는 하도제 조성물의 경화 속도가 지나치게 빨라지기 때문에, 이것의 코팅 작업성에 문제가 발생하는 경향이 있다.

전술한 각종 성분을 필수 성분으로 함유하는 하도제 조성물은 이것의 코팅 작업을 용이하게 하고, 또한 보존 안정성을 부여할 목적으로, 유기 용매에 의해 적절하게 희석된다. 상기 용매로는, 예를 들면 에틸 아세테이트 또는 부틸 아세테이트와 같은 카르복실레이트 ; 아세톤 또는 메틸에틸 케톤과 같은 케톤 ; 톨루엔, 크실렌 또는 벤젠과 같은 방향족 화합물 ; 디에틸 에테르, 테트라하이드로푸란 또는 디옥산과 같은 에테르 ; 및 산소를 함유하는 지환족 화합물이 있으며, 이들로 제한되지는 않는다. 이들 용매는 단독으로, 또는 2종 이상의 조합체로 사용될 수 있다.

또한, 상기 하도제층은 상기에서 언급한 것들로 제한되지 않는다. 예를 들면, 하도제층은 (a-2) 에틸렌-유형 단량체 99.5 내지 75몰%와, 화학식 $RSiX_mR'$ ^(3-m) (식중, R은 비닐기를 함유하는 1가의 탄화수소기이고, R'는 C₁₋₁₀의 1가 탄화수소기이며, X는 C₁₋₄ 알콕실기, C₂₋₆ 알콕시알콕실기 및 C₂₋₄ 옥시기로 구성되는 군에서 선택되는 가수분해성 관능기이고, m은 1 내지 3의 정수임)로 표시되는 불포화기-함유 실리콘 화합물 0.5 내지 25몰%를 공중합시킴으로써 제조되는 가수분해성기-함유 비닐 공중합체 100중량부 ; 및 (b-2) 에폭시-변성 실리콘 수지 0.1 내지 50중량부를 필수 성분으로 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층일 수 있다.

성분 (a-2)의 원료인 에틸렌-유형 단량체로는, 예를 들면 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 헥실 아크릴레이트 또는 2-에틸헥실 아크릴레이트와 같은 알킬 아크릴레이트 (메타크릴레이트) ; 스티렌, 비닐톨루엔 또는 α-메틸스티렌과 같은 공액 디엔 ; 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트와 같은 C₁₋₁₂ 포화 지방산의 비닐 에스테르 등이 있으며, 이들로 제한되지는 않는다.

성분 (a-2)의 또 다른 원료이며, 화학식 $RSiX_mR'$ ^(3-m) 으로 표시되는 불포화기-함유 실리콘 화합물에 있어서, 비닐기를 함유하는 1가 탄화수소기 R의 예로는 원료의 합성 또는 입수 용이성 면에서, 비닐, 아릴, 3-아크릴옥시프로필, 3-메타크릴옥시프로필, p-비닐페닐 등이 추천된다. 가수분해성 관능기 (X)의 예로는 메톡시, 에톡시, p-프로폭시 또는 n-부톡시와 같은 C₁₋₄ 알콕시기 ; 메톡시에톡실 또는 에톡시에톡실과 같은 C₂₋₆ 알콕시알콕실기 ; 아세톡시와 같은 C₂₋₄ 아실옥시 ; 메틸에틸케톡심과 같은 C₂₋₄ 옥시기 등이 있다. 상기 가수분해성 관능기 (X) 중의 m은 1 내지 3의 정수에서 선택되고, 바람직하게는 단시간내에 망상 구조를 형성하는 의미에서 2 또는 3의 정수, 및 더욱 바람직하게는 3이다. 상기 불포화기-함유 실리콘 화합물의 구체적인 예로는 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(에톡시에톡시)실란, 비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란, 아릴트리메톡시실란, 아릴트리에톡시실란, 아릴트리스(메틸에틸케톡심)실란, 3-아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아크릴옥시프로필트리스(에톡시에톡시)실란, 3-아크릴옥시프로필트리스(메틸에틸케톡심)실란, 3-메타크릴옥시프로필(에톡시에톡시)실란, 3-메타크릴옥시프로필(메틸에틸케톡심)실란 등이 있으며, 이들로 제한되지는 않는다.

성분 (a-2)의 가수분해성기-함유 비닐 공중합체는, 예를 들면 유기 용매와 자유 라디칼 개시제의 존재하에, 50 내지 150℃의 온도에서, 전술한 에틸렌-유형 단량체와 불포화기-함유 실리콘 화합물을 반응시킴으로써 수득된다. 상기 자유 라디칼 개시제로는, 예를 들면 아조 화합물 또는 유기 퍼옥사이드, 구체적으로는 아조비스이소부티로니트릴, t-부틸 히드로퍼옥사이드, 쿠멘 히드로퍼옥사이드, di-t-부틸 퍼옥사이드, 디쿠빌 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼벤조에이트, 아세톤 퍼옥사이드 등이 있으며, 이들로 제한되지는 않는다. 자유 라디칼 개시제의 양은 특별히 제한되지는 않으나, 상기 에틸렌-유형 단량체와 불포화기-함유 실리콘 화합물의 전체량에 대하여, 0.01 내지 1중량%가 적합하다. 상기 중합을 수행하는 경우에는, n-프로판티올, 1-헥산티올, 1-데칸티올, 벤젠티올, 3-메르캅토프로필트리메톡시실란 또는 3-메르캅토프로필트리메톡시실란과 같은 연쇄이동제를 사용하여 분자량을 조절할 수 있다.

바람직하게는, 상기 에틸렌-유형 단량체와 불포화기-함유 실리콘 화합물의 비는 각각 99.5 내지 75몰% 및 0.5 내지 25몰%이다. 불포화기-함유 실리콘 화합물의 양이 상기 범위 이하인 경우에는, 코팅 필름의 내후성이 저하되어 바람직하지 않다. 반면, 상기 양이 상기 범위 이상인 경우에는 하도제층이 부수지기 쉬워 바람직하지 않다.

성분 (b-2)의 에폭시-변성 실리콘 수지는 특별한 제한은 없으나, 예를 들면 성분 (c-1)의 에폭시-변성 실리콘 수지와 동일하다. 상기 에폭시-변성 실리콘 수지의 사용량은 바람직하게는 성분 (a-2)의 가수분해성기-함유 비닐 공중합체 100중량부에 대하여, 고휘 성분으로서 0.1 내지 50중량부이다. 상기 양이 0.1 중량부 미만인 경우에는 코팅 필름의 내후성과 인성이 악화되는 위험이 있으며, 상기 양이 50중량부 초과인 경우에는 접착성이 저하되어 바람직하지 않다.

성분 (a-2)와 성분 (b-2)를 함유하는 하도제 조성물은 필요에 따라 경화촉매를 추가로 함유할 수도 있다. 상기 경화 촉매의 사용량은 바람직하게는 가수분해성기-함유 비닐 공중합체 100중량부에 대하여, 20중량부 미만이다. 상기 양이 20중량부 초과인 경우에는, 경화 촉매가 하도제 필름의 표면에 분비되어 접착에 장애를 주기 때문에 바람직하지 않다. 상기 경화 촉매의 구체적인 예로는 특별한 제한은 없으나, 디부틸주석 라우레이트, 디부틸주석 아세테이트, 디부틸주석 트리(2-헥소에이트), 제1주석 카프릴레이트, 주석 나프테네이트, 주석 올레이트, 철 2-에틸헥소에이트, 납 2-에틸옥토에이트, 코발트 2-에틸헥소에이트, 망간 2-에틸헥소에이트, 아연 2-에틸헥소에이트, 티타늄 나프테네이트, 아연 나프테네이트, 코발트 나프테네이트 또는 아연 스테아레이트와 같은 카르복실산의 금속염 ; 테트라부틸 티타네이트 또는 테트라(이소프로페닐옥시) 티타네이트와 같은 유기 티타네이트 ; 오르가노실록시티타늄 또는 β-카보닐티타늄과 같은 오르가노티타늄 화합물 ; γ-아미노프로필트리메톡시실란 또는 N-(트리메톡시시릴프로필)에틸렌디아민과 같은 아미노알킬기-지환 알콕시실란 ; 헥실아민 또는 도데실아민 포스페이트와 같은 아민 화합물 또는 이것의 염 ; 벤젠트리에틸암모늄 아세테이트와 같은 4차 암모늄염 ; 칼륨 아세테이트, 나트륨 아세테이트 또는 리튬 옥살레이트와 같은 알칼리 금속의 저급 지방산염 ; 디메틸히드록실아민 또는 디에틸히드록실아민과 같은 디알킬히드록실아민 ; 테트라메틸구아니딘과 같은 구아니딘 화합물 ; 구아니딘기-함유 실란 또

는 실록산 화합물 등이 있다.

전술한 하도제 조성물은 또한 필요에 따라서, 기타 다른 첨가제, 예를 들면 티타늄 옥사이드, 카본 블랙, 철 산화물 등과 같은 착색 안료를 함유할 수도 있다. 하도제 조성물의 도포 방법은 특별한 제한은 없으며, 예를 들면 브러시 도장, 분무, 로울 코우터 또는 플로우 코우터를 이용할 수 있다. 또한, 코팅 필름의 두께는 0.5 내지 10 μ m인 것이 바람직하다. 건조 및 경화 방법은 특별한 제한은 없으나, 예를 들면 80℃ 온도의 건조 오븐내에서 10 내지 20분간의 처리를 사용할 수 있다.

상기 수지층의 하나 이상은 2종 이상의 안료를 함유하는 수지 조성물의 분할 코팅 및/또는 2종 코팅에 의해 형성된 모양을 갖는 경화 수지층일 수 있다.

상기 수지층의 하나 이상은 1종 이상의 안료를 함유하는 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층일 수 있으며, 이어서 상기 경화 수지층상에, 안료를 전혀 함유하지 않는 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층이 형성될 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품에 대해서는, 헥 가공, 연신 가공, 타인 가공, 천공 가공, 절단 가공 및 프레스 가공중 하나 이상의 가공 공정을 수행할 수 있다.

다음에, 본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법을 설명하고자 한다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 기재의 표면에 하나 이상의 수지층을 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 수지층의 하나 이상은 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물을 기재의 표면에 코팅한 후, 상기 코팅용 수지 조성물을 경화시킴으로써 형성된다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 또한 기재의 표면에 제1층으로서 하도제층을 형성시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

상기 수지-코팅 제품의 제조 방법은 상기 하도제층의 형성에 우선하여, 먼저 기재의 종류에 따라서, 용매-가용성, 수용성 또는 에멀전계 밀봉제로 기재의 표면을 밀봉시킴으로써, 기재의 표면상에서의 흡인의 산발을 조절할 수 있다. 사용되는 밀봉제는 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면 아크릴계 또는 라텍스계 밀봉제가 사용될 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 또한 기재의 표면에 상기 하도제층 및/또는 수지층을 형성시킨 후, 헥 가공, 연신 가공, 타인 가공, 천공 가공, 절단 가공 및 프레스 가공중 하나 이상의 가공 공정을 수행하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법은 또한 상기 가공후, 하나 이상의 수지층을 형성시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

다음에, 본 발명에 사용되는 기재에 관하여 설명하고자 한다.

기재의 구체적인 예로는, 특별한 제한은 없으나, 예를 들면 폴리카보네이트 수지, 아크릴 수지 또는 ABS 수지와 같은 플라스틱 ; 스테인레스 또는 철과 같은 강판 ; 유리 ; 목재 ; 종이 ; 시멘트 또는 석고와 같은 벽재 ; 무기 경화체 ; 알루미늄과 같은 세라믹 등이 있다. 또한, 아크릴, 알키드, 폴리에스테르, 에폭시 또는 우레탄 코팅물의 표면 보호에, 상기 기재 대신, 본 발명에 의한 코팅용 수지 조성물을 사용할 수 있다.

하기에, 무기 경화체의 구체적인 예들을 제시하였다.

무기 경화체의 원료인 수경성을 갖는 무기질 교착재로는, 특별한 제한은 없으나, 예를 들면 포틀랜드 시멘트, 용광로 시멘트, 용광로 슬러그, 칼슘 실리케이트, 석고 등에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

상기 무기질 교착재는 통상 무기 충전재, 섬유질 재료 등과 배합된다. 이들은 특별한 제한은 없으나, 무기 충전재는 프라이 애시, 마이크로 실리카, 규사 등에서 선택되며, 섬유질 재료는 펄프, 합성 섬유, 아스베스토스와 같은 무기 섬유, 스틸 파이버와 같은 금속 섬유 등에서 선택될 수 있다. 이들은 또한 단독으로, 또는 2종 이상의 조합체로 사용된다.

상기와 같이 구성되는 무기 경화체의 원료는 압출 성형, 주형 성형, 제지 또는 프레스 성형과 같은 방법에 의해 성형될 수 있으며, 이어서 특별한 제한은 없으나, 오토클레이브 양생, 증기 양생, 상온 양생 등에 의해 경화시키는 것이 적절하다.

상기 수득되는 무기 경화체는 바람직하게는 벌크 밀도가 0.5g/cm³이상이고, 포화 급수시에서 절대 건조까지의 조건 변화에서 치수 변화가 0.5% 이하이며, 더욱 바람직하게는 벌크 밀도가 0.7g/cm³이상, 및 치수 변화가 0.4% 이하인 것에서 선택된다. 상기 밀도가 0.5g/cm³미만인 경우에는, 본 발명의 코팅용 수지 조성물과 하도제 조성물의 흡인이 과도하게 되어, 점착 특성이 발휘되기 어려우며, 또한 코팅 필름의 외관이 악화되기 쉽다.

상기 무기 경화체는 경우에 따라서 돌기 가공부 및/또는 비균일한 모양을 가질 수 있다. 이와 같은 무기 경화체의 예는 제1도 및 제2도에 도시한 크기 (단위 mm)와 형상으로 가공되는 것들을 들 수 있으나, 이것으로 제한되는 것은 아니다.

[실시예]

다음에, 본 발명의 구체적인 실시예와 비교예들을 설명하고자 하나, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하에서의 “부” 및 “%”는 모두 각각 “중량부” 및 “중량%”를 의미한다.

먼저, 성분 (A)의 제조 방법의 예를 설명한다.

[제조예 A-1]

교반기, 가열 자켓, 응축기 및 온도계가 장착된 플라스크에, IPA-ST (이소프로판올중에 분산된 콜로이드성 실리카 졸 : 입자 크기 10 내지 20nm, 고형 분획 30%, 수 함량 0.5%, 닛산 가가꾸 고오교 가부시끼가이샤제) 100g, 메틸 트리메톡시실란 68g 및 물 10.8g을 장입하였다. 이것을 교반하면서 65℃에서 5시간 동안 가수분해시킨 후, 냉각시킴으로써, 성분 (A)를 수득하였다. 상기 생성물은 실온에서 48시간 동안 방치시킨 후의 고형 분획이 36% 였다. 이와 같이 수득한 성분 (A)를 A-1로 지정하였다.

A-1의 제조 조건 :

- 가수분해성 관능기 1몰에 대한 물의 몰수 : 0.1
- 성분 (A)의 실리카 함유량 : 47.3%
- n=1인 가수분해성 오르가노실란의 몰% : 100몰%

[제조예 A-2]

교반기, 가열 자켓, 응축기 및 온도계가 장착된 플라스크에, XBA-ST (메탄올중에 분산된 콜로이드성 실리카 졸 : 입자 크기 10 내지 20nm, 고형 분획 30%, 수 함량 0.5%, 닛산 가가꾸 고오교 가부시끼가이샤제) 100g, 메틸 트리메톡시실란 68g, 페닐 트리메톡시실란 49.5g, 물 16.0g 및 아세트산 무수물 0.1g을 장입하였다. 이것을 교반하면서 60℃에서 5시간 동안 가수분해시킨 후, 냉각시킴으로써, 성분 (A)를 수득하였다. 상기 생성물은 실온에서 48시간 동안 방치시킨 후의 고형 분획이 41% 였다. 이와 같이 수득한 성분 (A)를 A-2로 지정하였다.

A-2의 제조 조건 :

- 가수분해성 관능기 1몰에 대한 물의 몰수 : 0.4
- 성분 (A)의 실리카 함유량 : 31.3%
- n=1인 가수분해성 오르가노실란의 몰% : 100몰%

성분 (B)의 제조 방법은 다음과 같다 :

[제조예 B-1]

교반기, 가열 자켓, 응축기, 적하 깔때기, 질소 기체 주입/배출구 및 온도계가 장착된 플라스크에, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 5.69g (40m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 1.24g (5m몰) 및 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5m몰), 그리고 추가로, 연쇄이동제로서 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 8.49g에 용해시킨 반응 용액을 장입하고, 이것에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g (0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 질소 흐름하에서 적가하였다. 상기 혼합물을 70℃에서 2시간동안 반응시켰다. 중량 평균 분자량이 1,000인 중합체를 수득하였으며, 이 아크릴 수지 용액을 성분 (B) 자체로서 사용하였다. 이것은 B-1로서 지정하였다. 분자량은 겔투과 크로마토그래피 (측정 기종 : HLC-802UR, 도소 가부시끼가이샤제)에 의해, 표준 폴리스티렌 환산치로 구하였다. 이후의 분자량도 이와 동일한 방법으로 측정하였다.

B-1의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=8/1/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-2]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 4.98g (35m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 2.48g (10m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 9.26g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-2로서 지정하였다.

B-2의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=7/2/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-3]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 4.27g (30m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 3.73g (15m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 10.10g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-3로서 지정하였다.

B-3의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=6/3/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-4]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 3.56g (25mmol), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 4.97g (20mmol), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5mmol) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4mmol)을 톨루엔 10.90g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15mmol)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-4로서 지정하였다.

B-4의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=5/4/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-5]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 2.84g (20mmol), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 6.21g (25mmol), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5mmol) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4mmol)을 톨루엔 11.68g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15mmol)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-5로서 지정하였다.

B-5의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=4/5/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-6]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 2.13g (15mmol), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 7.45g (30mmol), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5mmol) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4mmol)을 톨루엔 12.47g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15mmol)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-6으로서 지정하였다.

B-6의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=3/6/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-7]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 1.42g (10mmol), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 8.69g (35mmol), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5mmol) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4mmol)을 톨루엔 13.27g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15mmol)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-7로서 지정하였다.

B-7의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=2/7/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-8]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 0.711g (5mmol), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 9.93g (40mmol), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5mmol) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4mmol)을 톨루엔 14.06g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15mmol)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-8로서 지정하였다.

B-8의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=1/8/1

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[비교 제조예 B' -1]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 7.11g (50m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 0g (0m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0g (0m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 7.7g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 비교 성분 B' -1로서 지정하였다.

B' -1의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=10/0/0

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[비교 제조예 B' -2]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 0g (0m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 12.4g (50m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0g (0m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 15.6g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 비교 성분 B' -2로서 지정하였다.

B' -2의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=0/10/0

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[비교 제조예 B' -3]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 0g (0m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 0g (0m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 7.1g (50m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 7.65g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 비교 성분 B' -3으로서 지정하였다.

B' -3의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=0/0/10

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

다음에, 성분 (D)의 제조 방법의 예를 설명한다.

[제조예 D-1]

교반기, 가열 자켓, 응축기, 적하 깔때기 및 온도계가 장착된 플라스크에, 톨루엔 150g중의 메틸트리이소프로폭시실란 220g(1몰) 용액을 장입하고, 1% 염산 수용액 108g을 상기 혼합 용액에 20분간 첨가하여, 메틸트리이소프로폭시실란을 가수분해시켰다. 상기 적하 40분후에 교반을 중단하고, 2개의 층으로 분리한 후, 소량의 염산을 함유하는 하층의 물/이소프로필 알코올을 혼합 용액을 분리하였다. 이후의 잔류 톨루엔의 수지 용액중에 잔존하는 염산을 물로 세정하여 제거하고, 추가로 상기 톨루엔을 진공하에서 증발시킨 후, 이소프로필 알코올로 희석시켰다. 이로써, 중량 평균 분자량이 약 2,000인 실란올기-함유 오르가노폴리실록산의 이소프로필 알코올 40% 용액을 수득하였다. 이것을 D-1로서 지정하였다.

[제조예 D-2]

교반기, 가열 자켓, 응축기, 적하 깔때기 및 온도계가 장착된 플라스크에, 물 1,000g과 아세톤 50g을 장입하고, 이것에 추가로, 메틸트리클로로실란 44.8g(0.3몰)과 페닐트리클로로실란 84.6g(0.4몰)을 톨루엔 200g에 용해시킨 용액을 교반하면서 적가하여 가수분해시켰다. 상기 적하 40분후에 교반을 중단하고, 그 반응 용액을 분리 깔때기로 이동시켜 방치시켰다. 이어서, 이것을 2개의 층으로 분리하고, 하층의 염산 용액을 분리하여 제거하였다. 다음에, 상층의 오르가노폴리실록산의 톨루엔 용액중에 잔존하는 물과 염산을 감압하에서 분해하여 과량의 톨루엔과 함께 제거하였다. 이로써, 중량 평균 분자량이 약 3,000인 실란올기-함유 오르가노폴리실록산의 톨루엔 60% 용액을 수득하였다. 이것을 D-2로서 지정하였다.

[실시에 1 내지 20 및 비교예 1 내지 8]

[투명 도료로서의 코팅용 수지 조성물]

하기 표 1 내지 4에 제시한 성분들을 또한 하기 표 1 내지 4에 제시한 비율로 혼합한 후, 이소프로필 알코올로 희석시켜, 매 경우 고형 분획이 25%가 되게 하여, 코팅용 수지 조성물을 수득하였다. 상기 수득한 코팅용 수지 조성물을 분무 코팅법으로 알루미늄-불꽃-분사된 시험편 (상표명 : Alstar, 닛뵕 테스트 패널 가부시끼가이샤제 ; 크기 150mm x 70mm x 0.3mm)상에 도포하여, 코팅 필름의 경화후 두께가 30 μ m가 되게 하였다. 이것을 100℃의 경화 온도에서 20분간 경화시켜, 코팅 필름을 형성시킨 후, 특성을 시험하였다. 상기 코팅 필름의 특성 시험은 다음의 평가 방법에 따라서 수행하였다 :

접착성 : 각양각색의 접착 테이프 (셀로판 테이프)를 이용한 박리 시험으로 기재에 대한 접착성을 평가함 ;

코팅 필름의 경도 : 연필 경도 시험 (JIS K5400에 따름)에 의함 ;

내용매성 : 톨루엔으로 적신 거즈로 코팅 필름을 약간 압착시켜, 100회 왕복 마찰시킨 후, 이때의 코팅 필름의 상태를 관찰하여, 변화가 없는 것을 경화 양호한 것으로 함 ;

내비등수성 : 시험편을 비등 수돗물에 16시간 동안 위치시키고, 실온에서 1시간 동안 방치시킨 후, 코팅 필름의 상태를 관찰하여, 변화가 없는 것을 양호한 것으로 함 ;

내후성 : 일조 내후도 시험기 (JIS K5400에 따름)로 2,500시간 동안 조사한 후, 코팅 필름을 관찰하여, 변화가 없는 것을 양호한 것으로 함 ;

하기 표 1 내지 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예들의 코팅용 수지 조성물은 이들의 코팅 필름의 접착성, 경도, 내용매성, 내비등수성 및 내후성이 비교예들의 것에 비하여 양호하였다.

[실시에 21 내지 28 및 비교예 9 내지 16]

[투명 도료로서의 코팅용 수지 조성물]

하기 표 5 내지 7에 제시한 성분들을 또한 하기 표 5 내지 7에 제시한 비율로 혼합한 후, 이소프로필 알코올로 희석시켜, 매 경우 고형 분획이 25%가 되게 하여, 코팅용 수지 조성물을 수득하였다. 코팅 필름의 제조 방법 및 평가 방법은 하기 표 1 내지 4에 제시한 경우와 동일하였다. 성분 (B)의 신규 제조 방법은 다음과 같다 :

[제조예 B-9]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 5.69g (40m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 1.24g (5m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.196g (1m몰)을 톨루엔 8.49g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-9로서 지정하였다.

B-9의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=8/1/1

중량 평균 분자량 : 3,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-10]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 5.69g(40m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 1.24g (5m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.098g (0.5m몰)을 톨루엔 8.49g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-10으로서 지정하였다.

B-10의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=8/1/1

중량 평균 분자량 : 5,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-11]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 5.69g (40m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 1.24g (5m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.0392g (0.2m몰)을 톨루엔 8.49g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-11로서 지정하였다.

B-11의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=8/1/1

중량 평균 분자량 : 12,000

고형 분획 함유량 : 40%

[제조예 B-12]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 5.69g (40m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 1.24g (5m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0.71g (5m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0g (0m몰)을 톨루엔 8.49g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B-12로서 지정하였다.

B-12의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=8/1/1

중량 평균 분자량 : 36,000

고형 분획 함유량 : 40%

[비교 제조예 B' -4]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 3.56g (25m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 6.20g (25m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 0g (0m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 11.6g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B' -4로서 지정하였다.

B' -4의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=5/5/0

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[비교 제조예 B' -5]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 3.56g (25m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 0g (0m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 3.55g (25m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 7.7g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B' -5로서 지정하였다.

B' -5의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=5/0/5

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

[비교 제조예 B' -6]

제조예 B-1과 동일한 방법으로, n-부틸 메타크릴레이트 (BMA) 0g (0m몰), 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 (SMA) 6.20g (25m몰), 글리시딜 메타크릴레이트 (GMA) 3.55g (25m몰) 및 γ -메르캅토프로필 트리메톡시실란 0.784g (4m몰)을 톨루엔 11.6g에 용해시킨 반응 용액에, 아조비스이소부티로니트릴 0.025g(0.15m몰)을 톨루엔 3g에 용해시킨 용액을 적가하고, 그 혼합물을 반응시켰다. 상기 생성물을 B' -6으로서 지정하였다.

B' -6의 제조 조건 :

단량체 몰비 : BMA/SMA/GMA=0/5/5

중량 평균 분자량 : 1,000

고형 분획 함유량 : 40%

하기 표 5 내지 7 에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예들의 코팅용 수지 조성물은 이들의 코팅 필름의 접착성, 경도, 내용매성, 내비등수성 및 내후성이 비교예들의 것에 비하여 양호하였다.

[실시에 29 내지 38 및 비교예 17 내지 20]

[안료를 함유하는 코팅용 수지 조성물]

하기 표 8 및 9에 제시한 성분을 사용하여, 백색 안료의 티타늄 산화물 (R-820, 이시하라 산교 가부시끼가이샤제) 100g과 산화 제2철 (도다 고오교 가부시끼가이샤제) 1g으로 구성된 안료의 혼합물을 입자 분쇄기로 성분 (A) 90g에 분산시켰다. 상기 혼합물에 성분 (A)와 성분 (B)를 추가로 첨가하여, 성분 (A) : 성분 (B) : 안료의 중량비가 10:4:10인 조성물을 형성시켰다. 이 비는, 고형분 비율로는 18:8:50이 된다. 또한, 성분 (C)와 성분 (D)를 하기 표 8 및 9에 제시한 양으로 첨가하여, 코팅 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 코팅 용액을 이소프로필 알코올로 희석시켜, 매 경우 고형 분획이 25%가 되게 함으로써, 코팅용 수지 조성물을 형성시키고, 하기 표 1 내지 4에 제시한 경우와 같이, 코팅 필름의 특성을 시험하였다. 상기 시험에서는, 이미 기술한 평가 방법들 외에도, 광택기 (60도 광택)로 광택을 평가하였다.

하기 표 8 및 9에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예들의 코팅용 수지 조성물은 이들의 코팅 필름의 접착성, 경도, 내용매성, 내비등수성, 내후성 및 광택이 비교예들의 것에 비하여 양호하였다.

[표 1]

			실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	50	50	-	-	50	50	50
		A-2	-	-	50	50	-	-	-
	성분 B	B-1	20	20	20	20	-	-	-
		B-2	-	-	-	-	20	-	-
		B-3	-	-	-	-	-	20	-
		B-4	-	-	-	-	-	-	20
		B-5	-	-	-	-	-	-	-
		B-6	-	-	-	-	-	-	-
		B-7	-	-	-	-	-	-	-
		B-8	-	-	-	-	-	-	-
		B'-1	-	-	-	-	-	-	-
		B'-2	-	-	-	-	-	-	-
		B'-3	-	-	-	-	-	-	-
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2	2	2
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	성분 D	D-1	50	-	50	-	50	50	50
		D-2	-	50	-	50	-	-	-
코팅 필름의 특성	접착성		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도		2H	H	2H	H	2H	2H	2H
	내비동수성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내용매성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디프티쿠산 디라우레이트									

[표 2]

		실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	50	50	50	50	30	- 30
		A-2	-	-	-	-	30	-
	성분 B	B-1	-	-	-	-	70	70 -
		B-2	-	-	-	-	-	70
		B-3	-	-	-	-	-	-
		B-4	-	-	-	-	-	-
		B-5	20	-	-	-	-	-
		B-6	-	20	-	-	-	-
		B-7	-	-	20	-	-	-
		B-8	-	-	-	20	-	-
		B'-1	-	-	-	-	-	-
		B'-2	-	-	-	-	-	-
		B'-3	-	-	-	-	-	-
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2	2
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	성분 D	D-1	50	50	50	50	-	- -
		D-2	-	-	-	-	-	-
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	92/100	96/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도	2H	2H	3H	3H	2H	2H	2H
	내비동수성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
주 : C-1 : N-β -아미노에탄-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트								

[표 3]

			실시에 15	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19	실시에 20	비교에 1	
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	30	30	30	30	30	30	50	
		A-2	-	-	-	-	-	-	-	
	성분 B	B-1	-	-	-	-	-	-	-	
		B-2	-	-	-	-	-	-	-	
		B-3	70	-	-	-	-	-	-	
		B-4	-	70	-	-	-	-	-	
		B-5	-	-	70	-	-	-	-	
		B-6	-	-	-	70	-	-	-	
		B-7	-	-	-	-	70	-	-	
		B-8	-	-	-	-	-	70	-	
		B'-1	-	-	-	-	-	-	20	
		B'-2	-	-	-	-	-	-	-	
		B'-3	-	-	-	-	-	-	-	
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2	2	2	
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
	성분 D	D-1	-	-	-	-	-	-	50	
		D-2	-	-	-	-	-	-	-	
코팅 필름의 특성	접착성		100/100	100/100	100/100	100/100	99/100	98/100	32/100	
	연필 정도		2H	2H	3H	3H	3H	4H	2H	
	내비등수성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	
	내용매성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	평유	
	내후성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	77열	
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트										

[표 4]

		비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	50	50	30	30	30	50	30
		A-2	-	-	-	-	-	-	-
	성분 B	B-1	-	-	-	-	-	20	70
		B-2	-	-	-	-	-	-	-
		B-3	-	-	-	-	-	-	-
		B-4	-	-	-	-	-	-	-
		B-5	-	-	-	-	-	-	-
		B-6	-	-	-	-	-	-	-
		B-7	-	-	-	-	-	-	-
		B-8	-	-	-	-	-	-	-
		B'-1	-	-	70	-	-	-	-
		B'-2	20	-	-	70	-	-	-
		B'-3	-	20	-	-	70	-	-
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2	-	-
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	-	-
	성분 D	D-1	50	50	-	-	-	50	-
		D-2	-	-	-	-	-	-	-
코팅 필름의 특성	접착성	32/100	100/100	3/100	28/100	100/100	8/100	17/100	
	연필 경도	2H	2B 이하	2H	2H	2B 이하	2B 이하	2B 이하	
	내비등수성	박리	박리	양호	박리	박리	박리	박리	
	내용매성	양호	평윤	평윤	양호	평윤	평윤	평윤	
	내후성	양호	균열	균열	양호	균열	균열	균열	
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트									

[표 5]

		실시에 21	실시에 22	실시에 23	실시에 24	실시에 25	
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	50	50	50	50	30
		B-1	-	-	-	-	-
	성분 B	B-9	20	-	-	-	70
		B-10	-	20	-	-	-
		B-11	-	-	20	-	-
		B-12	-	-	-	20	-
		B'-4	-	-	-	-	-
		B'-5	-	-	-	-	-
		B'-6	-	-	-	-	-
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	성분 D	D-1	50	50	50	50	-
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	
	연필 정도	2H	2H	3H	3H	2H	
	내비등수성	양호	양호	양호	양호	양호	
	내용매성	양호	양호	양호	양호	양호	
	내후성	양호	양호	양호	양호	양호	
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트							

[표 6]

		실시에 26	실시에 27	실시에 28	비교예 9	비교예 10	비교예 11	비교예 12
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	30	50	50	-	-	-
	성분 B	B-1	-	-	-	100	-	-
		B-9	-	-	-	-	100	-
		B-10	70	-	-	-	100	-
		B-11	-	70	-	-	-	100
		B-12	-	-	70	-	-	-
		B'-4	-	-	-	-	-	-
		B'-5	-	-	-	-	-	-
		B'-6	-	-	-	-	-	-
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2	2
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	성분 D	D-1	-	-	-	-	-	-
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도	2H	2H	3H	HB	H	H	H
	내비등수성	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	평윤	평윤	평윤	양호
	내후성	양호	양호	양호	균열	균열	균열	균열
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트								

[표 7]

		비교예 13	비교예 11	비교예 15	비교예 16	
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	-	50	50	50
	성분 B	B-1	-	-	-	-
		B-9	-	-	-	-
		B-10	-	-	-	-
		B-11	-	-	-	-
		B-12	100	-	-	-
		B'-4	-	20	-	-
		B'-5	-	-	20	-
		B'-6	-	-	-	20
	성분 C	C-1	2	2	2	2
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4
	성분 D	D-1	-	50	50	50
	코팅 필름의 특성	접착성	100/100	34/100	100/100	100/100
연필 경도		H	2H	HB	H	
내비등수성		양호	양호	박리	박리	
내용매성		양호	양호	평윤	양호	
내후성		균열	양호	균열	양호	
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트						

[표 8]

			실시에 29	실시에 30	실시에 31	실시에 32	실시에 33	실시에 34	실시에 35
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	50	50	50	50	50	30	30
	성분 B	B-1	20	-	-	-	-	70	-
		B-2	-	20	-	-	-	-	70
		B-3	-	-	20	-	-	-	-
		B-4	-	-	-	20	-	-	-
		B-5	-	-	-	-	20	-	-
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2	2	2
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	성분 D	D-1	50	50	50	50	50	-	-
코팅 필름의 특성	접착성		100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도		2H	2H	2H	2H	3H	H	H
	내비동수성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내용매성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성		양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	광택		80 %	82 %	80 %	85 %	82 %	78 %	75 %
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트									

[표 9]

			실시에 36	실시에 37	실시에 38	비교예 17	비교예 18	비교예 19	비교예 20
코팅용 수지 조성물의 배합 (부)	성분 A	A-1	30	30	30	100	-	-	-
	성분 B	B-1	-	-	-	-	-	100	50
		B-2	-	-	-	-	-	-	-
		B-3	70	-	-	-	-	-	-
		B-4	-	70	-	-	-	-	-
		B-5	-	-	70	-	-	-	-
	성분 C	C-1	2	2	2	2	2	2	2
		C-2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	성분 D	D-1	-	-	-	-	100	-	50
코팅 필름의 특성	접착성		100/100	100/100	100/100	형성 필름 없음	100/100	100/100	100/100
	연필 정도		2H	2H	2H	형성 필름 없음	2B 이하	2B 이하	2B 이하
	내비동수성		양호	양호	양호	형성 필름 없음	양호	양호	양호
	내용매성		양호	양호	양호	형성 필름 없음	평윤	평윤	양호
	내후성		양호	양호	양호	형성 필름 없음	양호	변색	양호
	광택		73 %	82 %	80 %	형성 필름 없음	65 %	70 %	60 %
주 : C-1 : N-β -아미노에틸-γ -아미노프로필 메틸디메톡시실란 C-2 : 디부틸주석 디라우레이트									

[실시에 39 내지 54]

실시에 1의 코팅용 수지 조성물을 다수의 기재상에 코팅하여, 수지-코팅 제품을 제조하였다. 이어서, 실시에 1과 동일한 방법으로, 코팅 필름의 특성을 평가하였다. 기재로는, 하기의 것들을 사용하였다.

유리판 : 소다 유리판 (크기 76mm x 52mm x 0.7mm).

알루미늄판 : 표면-양극 산화 처리된 알루미늄판 (크기 150mm x 70mm x 0.3mm).

스테인레스판 : SUS303 판 (크기 150mm x 70mm x 0.5mm).

PC판 : 폴리카보네이트판 (크기 10mm x 10mm x 2.5mm).

PMMA 판 : 폴리메틸메타크릴레이트판 (크기 10mm x 10mm x 2.5mm).

무기질판 : 마쓰시타 덴코 가부시끼가이샤제의 [Multi Siding] (벌크 밀도가 1.0g/cm³이고, 포화 급수시에 서 절대 건조까지의 조건 변화에서 치수 변화가 0.3%인 아크릴에멀전 밀봉제-코팅 시멘트판) (크기 150mm x 70mm x 5mm).

가공 무기질판 : 상기 무기질판을 제1도 및 제2도에 도시한 크기 및 형상으로 가공한 것.

알루미나판 : 마쓰시타 덴코 가부시끼가이샤제의 전자 회로 기판용 알루미나 소결판.

또한, 필요에 따라, 하도제로서 에폭시 밀봉제 [Epo E Sealer] (이사무 도료 가부시끼가이샤제)를 사용하였다. 상기 하도제를 사용하지 않은 경우에도 아무런 문제가 발생하지 않았으나, 비등수중에서 5시간 동안 처리한 후에도 충분한 접착성이 요구되는 경우에는 하도제를 사용하는 것이 바람직하다.

그 결과를 하기 표 10 내지 12에 제시하였다.

하기 표 10 내지 12에서 볼 수 있는 바와 같이, 모든 기재의 경우에, 충분한 코팅 필름 성능이 획득되었다. 특히, 가공 무기질판과 같은 비균일한 표면을 갖는 기재를 사용하는 경우, 균열이 발생하지 않는 코팅 제품이 획득되며, 이것이 본 발명의 특징중 하나이다.

[실시에 55 내지 62]

본 발명의 수지-코팅 제품은 기재가 가공 가능한 것인 경우에는, 코팅후에도 가공이 가능하다. 스테인레스판 (SUS303) (크기 150mm x 70mm x 0.5mm)상에 하도제(Epo E Sealer, 이사무 도료 가부시끼가이샤제) 처리를 하고, 실시예 1의 수지 코팅용 조성물을 코팅한 후, 하기의 가공을 수행하였다.

휨 가공 : R5로 90° 로 휨.

타인 가공 : 타인기를 이용하여 직경 50mm의 구멍을 타인함.

천공 가공 : 드릴을 이용하여 직경 50mm의 구멍을 천공함.

절단 가공 : 프레스 절단기로 절단함.

또한, 상기와 동일하게 가공한 것에 대해서도, 전술한 바와 동일하게 하도제 처리 및 수지 코팅을 수행함으로써, 동시에 코팅 제품을 획득하였다. 이어서, 코팅 필름의 성능을 평가하였다.

그 결과를 하기 표 13 및 14에 제시하였다.

하기 표 13 및 14에서 볼 수 있는 바와 같이, 모든 경우에 있어서, 충분한 코팅 필름 성능을 획득하였다.

[실시에 63 내지 70]

하도제는 전술한 에폭시 하도제로 한정되는 것은 아니다. 이미 시판되고 있는 하기의 코팅물 및 하도제를 사용하여, 전술한 바와 동일한 방법으로 코팅 제품을 평가하였다. 코팅의 사양은 각각의 하도제 및 코팅물의 사양에 따랐으며, 이들을 필름 두께가 약 1 μ m가 되게 코팅하였다.

에폭시계 : Epo E Sealer (이사무 도료 가부시끼가이샤제)

아크릴계 : Perma Rock (락 페인트 가부시끼가이샤제)

아크릴실리콘계 : Neo Silica #5000 (이사무 도료 가부시끼가이샤제)

염화 고무계 : Rubber I #100 Primer (신도 도료 가부시끼가이샤제)

우레탄계 : Epicon Primer CL (쥬고꾸 도료 가부시끼가이샤제)

페놀계 : New Akunon Primer (간사이 페인트 가부시끼가이샤제)

폴리에스테르계 : Poly Best Pate #100 (다이닛뽕 도료 가부시끼가이샤제)

멜라민계 : Amilac (간사이 페인트 가부시끼가이샤제)

그 결과를 하기 표 15 및 16에 제시하였다.

하기 표 15 및 16에서 볼 수 있는 바와 같이, 용도 또는 요구 특성에 적합 또는 부적합하나, 코팅 필름의 특성은 모든 경우에 양호한 결과를 나타냈다.

[실시에 71 내지 75 및 비교예 21 내지 23]

다음에, 수지-코팅 제품을 제조하기 위해서, 성분 (a-1) 내지 (d-1)을 함유하는 특히 적합한 하도제 조성물의 제조예를 설명하고자 한다.

용액 S-1의 제조 :

하기의 성분들을 혼합한 후, 이것을 환류 응축기가 장착된 용기내의 물 350중량부와 메탄올 50중량부의 혼합 용액에, 50℃온도를 유지하면서, 교반하면서 적가하여, 가수분해 및 축합시켰다.

디메틸클로로실란 : 7중량부

메틸트리클로로실란 : 40중량부

디페닐클로로실란 : 48중량부

페닐트리클로로실란 : 78중량부

톨루엔 : 95중량부

상기 생성된 폴리메틸실록산을 물로 세정하여, 부생성물인 염화수소를 제거하였다. 이것을 진공하에서 가열하여, 용매의 일부인 잔류 물을 제거함으로써, 농도가 50%인 실리콘 수지의 톨루엔 용액을 수득하였다. 이어서, 하기 성분들을 함유하는 용액을 제조한 후, 교반하에서 톨루엔을 제거하면서 점차적으로 온도를 상승시켜, 230℃에 도달하는 시점에서, 상기 온도를 유지하면서 5시간 동안 계속해서 가열하였다.

비스페놀 A 에피클로로하이드린 에폭시 수지 (에폭시 당량 : 500) : 7중량부

프탈산 무수물 : 5중량부

아마인유 지방산 : 10중량부

톨루엔 : 75중량부

이것에, 상기 실리콘의 톨루엔 용액 50중량부, 및 전체 고체 함량이 50%가 되게 하는 양의 톨루엔을 첨가한 후, 상기 용액이 투명하게 될 때까지 교반함으로써, 에폭시-변성 실리콘의 톨루엔 용액인 S-1을 수득하였다.

용액 S-2의 제조 :

하기의 성분들을 혼합한 후, 이것을 50℃온도를 유지하면서, 교반하면서 물 320중량부에 적가하고, 이하 S-1과 동일한 방법으로, 농도가 60%인 실리콘 수지의 크실렌 용액을 수득하였다.

디메틸클로로실란 : 51중량부

메틸트리클로로실란 : 15중량부

디페닐클로로실란 : 44중량부

페닐트리클로로실란 : 52중량부

크실렌 : 50중량부

다음에, 하기 성분들을 함유하는 용액을 제조하고, 이것에 상기 실리콘의 톨루엔 용액 51 중량부를 첨가한 후, 환류 온도에서 3시간 동안 계속해서 가열 및 교반하였다.

비스페놀 A 에피클로로하이드린 에폭시 수지 (에폭시 당량 : 500) : 54중량부

도데실 숙신산 : 25중량부

크실렌 : 23중량부

또한, 요구량의 크실렌을 첨가하여, 에폭시-변성 실리콘 수지의 50% 크실렌 용액 S-2를 수득하였다.

용액 S-3의 제조 :

하기의 성분들을 혼합한 후, 이것을 메탄올 40중량부와 물 15중량부의 혼합 용액에, 50℃ 이하의 온도를 유지하면서, 교반하면서 적가하였다. 이어서, 이것을 교반하면서 70℃까지 승온시키고, 1시간 동안 가열 환류시킨 후, 냉각시키고, 메탄올 40중량부를 첨가하여 분리하였다. 수집한 폴리오르가노실록산층에 탄산칼슘 2중량부를 첨가하여, 부생성물인 염화수소를 중화시킨 후, 진공하에서 가열하여 메탄올과 저비점-화합물을 제거함으로써, 액상 폴리오르가노실록산을 수득하였다. 상기 폴리오르가노실록산 50중량부에 하기 성분을 첨가한 후, 크실렌 환류하에서 3시간 동안 가열하였다. 냉각 및 여과후, 에폭시-변성 실리콘 수지의 50% 크실렌 용액인 S-3을 수득하였다.

노볼락 에폭시 수지 (에폭시 당량 : 180) : 45중량부

프탈산 무수물 : 3.5중량부

크실렌 : 100중량부

냉각 및 여과후, 에폭시-변성 실리콘 수지의 50% 크실렌 용액인 S-3을 수득하였다.

또한, 이소시아네이트 조성물로는 하기의 것을 사용하였다.

용액 I-1 : 상기 화학식 6으로 표시되는 이소시아네이트 예비중합체 혼합물의 75% 부틸 아세테이트 용액.

용액 I-2 : 상기 화학식 4로 표시되는 이소시아네이트 예비중합체 혼합물의 75% 부틸 아세테이트 용액.

용액 I-3 : 상기 화학식 9로 표시되는 이소시아네이트 예비중합체 혼합물의 50% 에틸 아세테이트 용액.

하기 표 17 및 18에 제시한 비율로 하도제 조성물을 제조하였다. 상기 수득한 하도제 조성물과 실시예 1의 코팅용 수지 조성물을 사용하여, 전술한 바와 동일한 방법으로 수지-코팅 제품을 제조하고, 또한 전술한 바와 동일한 방법으로 평가하였다. 상기 하도제 조성물을 분무 코팅법으로 코팅한 후, 80℃에서 20분간 고온-경화시켰다.

그 결과를 하기 표 17 및 18에 제시하였다.

하기 표 17 및 18에서 볼 수 있는 바와 같이, 실시예에 대하여는 코팅 필름의 성능이 양호하였고, 일조 내후도 시험기로 5,000 시간 촉진 내후성 시험을 수행한 후에는 코팅 필름이 박리되었으며, 또한 변색도 시각적으로 허용되지 않는 수준이었다.

[실시예 76 내지 81 및 비교예 24 내지 26]

다음에, 수지-코팅 제품을 제조하기 위해서, 성분 (a-2) 내지 (d-2)를 함유하는 특히 적합한 하도제 조성물의 제조예를 설명하고자 한다.

먼저, 가수분해성기-함유 비닐 공중합체의 제조에 관하여는, 교반기, 냉각기 및 온도계가 장착된 반응 용기에, 하기 표 19에 제시한 단량체를 장입하였다. 이어서, 이것에 상기 단량체의 2배량의 톨루엔과, 연쇄 이동제 및 중합 개시제를 첨가한 후, 70℃에서 2시간 동안 질소 기체 대기하에서 균일하게 교반하면서 반응시켰다. 상기 수득한 각각의 가수분해성기-함유 비닐 공중합체를 P-1 내지 P-6으로 지정하였다. 상기와 동일한 방법으로 분자량을 측정하였다. 에폭시-변성 실리콘 수지로는 전술한 용액 S-1 내지 S-3을 사용하였다. 상기 수득한 하도제 조성물과 실시예 1의 코팅용 수지 조성물을 사용하여, 전술한 바와 동일한 방법으로 수지-코팅 제품을 제조하고, 또한 전술한 바와 동일한 방법으로 평가하였다.

그 결과를 하기 표 20 및 21에 제시하였다.

[실시예 82 내지 85]

다음에, 착색 하도제를 사용한 예를 설명한다. 실시예 71에서 사용한 하도제 조성물을 사용하였으며, 이것에 하기의 4종의 안료를 첨가한 후, 샌드 밀로 60분간 처리한 다음, 이것을 하도제 조성물로 사용하였다.

백색 : 백색 안료 (이시하라 산교 가부시끼가이샤제). 하도제의 고형 분획에 대하여 45% 첨가.

황색 : 황색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제). 하도제의 고형 분획에 대하여 60% 첨가.

갈색 : 갈색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제). 하도제의 고형 분획에 대하여 30% 첨가.

흑색 : 흑색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제). 하도제의 고형 분획에 대하여 25% 첨가.

상기 하도제 조성물을 분무 코팅법으로 도포한 후, 80℃에서 20분간 경화시켰다. 그 위에, 실시예 1의 코팅용 수지 조성물을 30 μ m두께로 도포한 후, 80℃에서 20분간 경화시켰다. 그 결과를 하기 표 22에 제시하였다.

[실시예 86]

다음에, 무기 경화체에 고급 외관을 부여하는 예를 하기 표 23에 제시하였다. 하기의 2종의 안료를 실시예 1의 코팅용 수지 조성물에 첨가하여, 2종의 에나멜을 제조하였다.

안료 1 : 백색 안료 (이시하라 산교 가부시끼가이샤제) 61%

황색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제) 22%

흑색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제) 17%

안료 2 : 백색 안료 (이시하라 산교 가부시끼가이샤제) 77%

황색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제) 13%

흑색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제) 5%

갈색 안료 (다이니피세이가 고오교 가부시끼가이샤제) 5%

제1도 및 제2도에 도시한 무기 경화체상에, 하도제 조성물 (실시예 76에서 사용한 것 ; 두께 1 μ m), 코팅용 수지 조성물 (실시예 1에서 사용한 것 ; 안료 1 ; 두께 10 μ m) 및 수지 조성물 (실시예 1에서 사용한 것 ; 안료 2 ; 두께 10 μ m)을 분무 코팅법으로 순서대로 코팅 및 가열 경화시켰다. 각 경우, 80℃에서 20분간의 가열 조건하에서 가열 경화시켰다. 그 결과, 하기 표 23에 제시한 바와 같이, 코팅 필름의 특성에는 아무런 문제가 없었다. 또한, 불록부와 오목부에서는 코팅물의 유동에 의해 필름 두께에 차이가 있으며, 따라서 색과 광택이 불록부와 오목부에서 차이가 있는 외관이 수득된다.

[실시예 87 내지 90]

다음에, 하도제로 처리한 기재상에, 시판되는 착색 코팅물 또는 본 발명에 의한 착색 코팅물을 코팅하고, 추가로 본 발명에 의한 투명 코팅물을 코팅한 예를 하기 표 24에 제시하였다. 이로써, 시판되는 코팅물의 코팅 표면이 보호 코팅된 코팅 제품을 수득할 수 있다. 시판되는 중부 코팅물을 제조 사양에 따라 분무 코팅하였다. 하기 표 24에 제시한 바와 같이, 모든 경우에, 아무런 문제가 없었으며, 내구성이 우수한 코팅 제품을 수득하였다.

[실시예 91 내지 94]

다음에, 하도제로 처리하지 않은 기재상에, 시판되는 착색 코팅물 또는 본 발명에 의한 착색 코팅물을 코팅하고, 추가로 본 발명에 의한 투명 코팅물을 코팅한 예를 하기 표 25에 제시하였다. 하기 표 25에서 볼 수 있는 바와 같이, 모든 경우에, 내구성이 우수한 충분한 코팅 필름 특성을 수득하였다.

[표 10]

	실시예 39	실시예 40	실시예 41	실시예 42	실시예 43	실시예 44	실시예 45
코팅물	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1
하도재	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
기재	유리판	알루미늄 판	스테인 레스판	PC 판	PMMA 판	무기질 판	무기질 가공판
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도	2H	2H	2H	H	H	H
	내비동수성	양호	양호	일부 박리	일부 박리	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	광택	73 %	82 %	80 %	76 %	72 %	70 %

[표 11]

	실시예 46	실시예 47	실시예 48	실시예 49	실시예 50	실시예 51	실시예 52
코팅물	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1
하도재	없음	있음*	있음*	있음*	있음*	있음*	있음*
기재	알루미늄 판	유리판	알루미늄 판	스테인레스 판	PC 판	PMMA 판	무기질판
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도	2H	2H	2H	H	H	H
	내비동수성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호	양호	변색
	광택	60 %	78 %	82 %	80 %	76 %	70 %

주 : * : 하도제로서, Epo E 밀봉재 (이사무 도료 가부시끼가이샤제) 를 사용함

[표 12]

	실시예 53	실시예 54
코팅물	실시예 1	실시예 1
하도재	있음*	있음*
기재	무기질 가공판	알루미늄판
코팅 필름의 특성	접착성	100/100
	연필 경도	2H
	내비동수성	양호
	내용매성	양호
	내후성	양호
	광택	60 %

주 : * : 하도제로서, Epo E 밀봉재 (이사무 도료 가부시끼가이샤제) 를 사용함

[표 13]

		실시에 55	실시에 56	실시에 57	실시에 58
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
제 1 층의 코팅		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
제 1 층의 하도제		있음*	있음*	있음*	있음*
가공		휼	타인	천공	절단
제 2 층의 코팅		없음	없음	없음	없음
제 2 층의 하도제		없음	없음	없음	없음
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도	2H	2H	2H	2H
	내비등수성	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	80 %	78 %	82 %	80 %

주 : * : 하도제로서, Epo E 밀봉제 (이사무 도료 가부시끼가이샤제) 를 사용함

[표 14]

		실시에 59	실시에 60	실시에 61	실시에 62
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
제 1 층의 코팅		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
제 1 층의 하도제		있음*	있음*	있음*	있음*
가공		휼	타인	천공	절단
제 2 층의 코팅		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
제 2 층의 하도제		있음*	있음*	있음*	있음*
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도	2H	2H	2H	2H
	내비등수성	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	79 %	76 %	81 %	81 %

주 : * : 하도제로서, Epo E 밀봉제 (이사무 도료 가부시끼가이샤제) 를 사용함

[표 15]

		실시에 63	실시에 64	실시에 65	실시에 66
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
코팅물		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
하도제		있음**	있음**	있음**	있음**
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도	2H	2H	2H	2H
	내비등수성	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	81 %	83 %	82 %	80 %

주 : *1 : 에폭시제 : Epo E 밀봉제 (이사무 도료 가부시끼가이샤 제)
 *2 : 아크릴제 : Perma Rock (락 페인트 가부시끼가이샤 제)
 *3 : 아크릴실리콘제 : Neo Silica #5000 (이사무 도료 가부시끼가이샤 제)
 *4 : 염화 고무제 : Rubberl #100 하도제 (신도 도료 가부시끼가이샤 제)

[표 16]

		실시에 67	실시에 68	실시에 69	실시에 70
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
코팅물		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
하도재		있음 ^{*5}	있음 ^{*6}	있음 ^{*7}	있음 ^{*8}
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도	2H	2H	2H	2H
	내비동수성	양호	양호	양호	양호
	내음매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	79 %	81 %	78 %	81 %

주 : *5 : 우레탄재 : Epicon 하도재 CL (유고꾸 도료 가부시끼가이샤 제)
 *6 : 페놀계 : New Akunon 하도재 (간사이 페인트 가부시끼가이샤 제)
 *7 : 폴리에스테르계 : poly Best #100 (다이닛뽕 도료 가부시끼가이샤 제)
 *8 : 멜라민계 : Amilac (간사이 페인트 가부시끼가이샤 제)

[표 17]

		실시에 71	실시에 72	실시에 73	실시에 74
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
코팅물		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
하도재 조성물 (부)	I-1	100	---	---	50
	I-2	---	100	---	50
	I-3	---	---	100	---
	S-1	20	20	15	---
	S-2	---	---	---	20
	S-3	---	---	---	---
	메르캅토 1 *1	12	12	10	---
	메르캅토 2 *2	---	---	---	15
	오르가노주석 1 *3	0.5	0.5	0.5	---
	오르가노주석 2 *4	---	---	---	0.5
	에틸 아세테이트	30	30	30	30
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도	2H	2H	2H	2H
	내비동수성	양호	양호	양호	양호
	내음매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	76 %	80 %	81 %	81 %

주 : *1 : γ-메르캅토프로필 트리메톡시실란
 *2 : γ-메르캅토프로필 트리메톡시실란
 *3 : 디부틸주석 디라우레이트
 *4 : 디부틸주석 산화물

[표 18]

		실시예 75	비교예 21	비교예 22	비교예 23
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
코팅물		실시예 1	실시예 1	실시예 1	실시예 1
하도재 조성물 (부)	I-1	50	100	---	---
	I-2	50	---	---	---
	I-3	---	---	---	---
	S-1	---	---	100	---
	S-2	---	---	---	---
	S-3	20	---	---	---
	메르캅토 1 *1	---	15	15	---
	메르캅토 2 *2	15	---	---	---
	오르가노주석 1 *3	---	0.5	0.5	---
	오르가노주석 2 *4	0.5	---	---	---
	에틸 아세테이트	30	30	30	---
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도	2H	2H	2H	2H
	내비동수성	양호	일부 박리	일부 박리	일부 박리
	내용매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	77 %	79 %	78 %	77 %

주 : *1 : γ-메르캅토프로필 트리메톡시실란
 *2 : γ-메르캅토프로필 트리아톡시실란
 *3 : 디부틸주석 디라우레이트
 *4 : 디부틸주석 산화물

[표 19]

		P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
물수	단량체 1	0.85	0.95	---	---	---	---
	단량체 2	---	---	0.80	0.85	0.90	0.95
	단량체 3	---	---	0.20	---	---	---
	단량체 4	0.15	---	---	0.15	---	---
	단량체 5	---	0.05	---	---	0.10	---
	단량체 6	---	---	---	---	---	0.05
	연쇄이동제 1	0.05	0.01	0.10	0.05	0.01	---
	중합 개시제 1	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002	0.002
		6000	32000	3000	6000	34000	300000

주 : 단량체 1 : 메틸아크릴레이트
 단량체 2 : 메틸메타크릴레이트
 단량체 3 : 비닐트리메톡시실란
 단량체 4 : 비닐트리스(메틸에틸케톡심)실란
 단량체 5 : 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란
 단량체 6 : 3-메타크릴옥시프로필트리스(메틸에틸케톡심)실란
 연쇄이동제 1 : 3-메르캅토프로필트리메톡시실란
 중합 개시제 1 : 아조비스이소부티로니트릴

[표 20]

		실시에 76	실시에 77	실시에 78	실시에 79	실시에 80	실시에 81
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
코팅물		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
하도재 조성물 (부)	P-1	100	---	---	---	---	---
	P-2	---	100	---	---	---	---
	P-3	---	---	100	---	---	---
	P-4	---	---	---	100	---	---
	P-5	---	---	---	---	100	---
	P-6	---	---	---	---	---	100
	S-1	---	---	---	---	---	100
	S-2	---	---	---	---	---	100
	S-3	---	---	---	---	---	100
	오르가노주석 1 *1	1	---	1	1	---	---
	오르가노주석 2 *2	---	1	---	---	1	1
	에틸아세테이트	50	50	50	50	50	50
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도	2H	2H	2H	2H	2H	2H
	내비등수성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호	양호	양호
	광택	77 %	81 %	80 %	82 %	79 %	79 %
주 : *1 : 디부틸주석 디라우레이트 *2 : 디부틸주석 산화물							

[표 21]

		비교예 24	비교예 25	비교예 26
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
코팅물		실시에 1	실시에 1	실시에 1
하도재 조성물 (부)	P-1	---	---	---
	P-2	100	---	---
	P-3	---	---	---
	P-4	---	---	---
	P-5	---	---	---
	P-6	---	---	---
	S-1	---	100	---
	S-2	---	---	---
	S-3	---	---	---
	오르가노주석 1 *1	1	1	---
	오르가노주석 2 *2	---	---	---
	에틸 아세테이트	50	50	---
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/00	100/100
	연필 정도	2H	2H	2H
	내비동수성	일부 박리	일부 박리	일부 박리
	내용매성	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호
	광택	80 %	81 %	80 %
주 : *1 : 디부틸주석 디라우레이트 *2 : 디부틸주석 산화물				

[표 22]

		실시에 82	실시에 83	실시에 84	실시에 85
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
코팅물		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
하도재 조성물		백색	황색	갈색	흑색
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 정도	2H	2H	2H	2H
	내비동수성	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	84 %	81 %	78 %	72 %

[표 23]

		실시에 86
기재		
하도재		실시에 76
중부 피복		실시에 1 안료 1
상부 피복		실시에 1 안료 2
코팅 필름의 특성	접착성	100/100
	연필 경도	2H
	내비동수성	양호
	내용매성	양호
	내후성	양호
	광택	80 %

[표 24]

		실시에 87	실시에 88	실시에 89	실시에 90
기재		스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판	스테인레스판
하도재		실시에 76	실시에 76	실시에 76	실시에 76
중부 피복		실시에 29	중부 피복 1	중부 피복 2	중부 피복 3
상부 피복		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도	2H	H	H	H
	내비동수성	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	82 %	82 %	79 %	76 %
주 : 중부 피복 1 : 프탈산 수지 에나멜 (Unipack 200, 닛뽕 페인트 가부시끼가이샤 제) 중부 피복 2 : 폴리우레탄 수지 코팅물 (Toa Urethane #100 Enamel, 도우베가부시끼가이샤 제) 중부 피복 3 : 아크릴계 코팅물 (AP Enamel, 간사이 페인트 가부시끼가이샤 제)					

[표 25]

		실시에 91	실시에 92	실시에 93	실시에 94
기재		알루미늄판	알루미늄판	알루미늄판	알루미늄판
하도재		없음	없음	없음	없음
중부 피복		실시에 29	중부 피복 1	중부 피복 2	중부 피복 3
상부 피복		실시에 1	실시에 1	실시에 1	실시에 1
코팅 필름의 특성	접착성	100/100	100/100	100/100	100/100
	연필 경도	2H	H	II	II
	내비등수성	양호	양호	양호	양호
	내용매성	양호	양호	양호	양호
	내후성	양호	양호	양호	양호
	광택	82 %	83 %	77 %	77 %
<p>주 : 중부 피복 1 : 프탈산 수지 에나멜 (Unipack 200, 닛뽕 페인트 가부시끼가이샤 제)</p> <p>중부 피복 2 : 폴리우레탄 수지 코팅물 (Toa Urethane #100 Enamel, 도우메 가부시끼가이샤 제)</p> <p>중부 피복 3 : 아크릴계 코팅물 (AP Enamel, 간사이 페인트 가부시끼가이샤 제)</p>					

본 발명의 코팅용 수지 조성물은 상기 성분 (A), (B) 및 (C), 또는 (A), (B), (C) 및 (D)를 필수 성분으로 함유한다. 따라서, 상기 코팅용 수지 조성물은 고 인성, 고 경도 및 고 내후성을 지니며, 접착성, 내용매성, 내비등수성 및 고속 건조성이 우수한 코팅 필름을 형성시킬 수 있다. 상기 코팅 필름은 인성이 매우 양호하여, 50 μ m이하의 필름 두께에서는 균열이 발생하지 않기 때문에, 코팅시 비균일성을 거의 나타내지 않으며, 또한 기재의 불균일성에 대해 광범위한 적응성을 나타낸다. 상기 코팅 필름은 또한 기재의 온도 또는 습도에 기인한 치수 변화에도 광범위하게 대응할 수 있다. 본 발명의 코팅용 수지 조성물은 실온 경화 및 가열 경화 양자가 모두 가능하기 때문에, 광범위한 건조- 및 경화-조건 범위 또는 온도 범위에서 사용할 수 있다. 따라서, 상기 코팅용 수지 조성물은 내열성이 불량한 기재에도 코팅할 수 있으며, 또한 가열이 어려운 작업 현장에서조차도 코팅이 가능하기 때문에, 산업적 가치가 매우 높다. 또한, 본 발명의 코팅용 수지는 저장 안정성이 높아, 안료를 분산 및 배합한 경우에도 장기간 동안 보존이 가능하며, 임의의 착색을 유발할 수 있다.

본 발명에 의한 수지 코팅 조성물의 제조 방법에 의하면, 전술한 우수한 특성을 갖는 코팅용 수지 조성물을 손쉽게 수득할 수 있다.

본 발명에 의한 수지-코팅 제품은 기재의 표면에, 전술한 코팅용 수지 조성물의 경화층을 가진다. 따라서, 상기 수지-코팅 제품은 고 인성, 고 경도 및 고 내후성을 지니며, 접착성, 내용매성, 내비등수성 및 고속 건조성이 우수한 코팅 필름을 가진다. 상기 코팅 필름은 인성이 매우 양호하여, 50 μ m 이하의 필름 두께에서는 균열이 발생하지 않기 때문에, 코팅시 비균일성을 거의 나타내지 않으며, 또한 기재의 불균일성에 대해 광범위한 적응성을 나타낸다. 상기 코팅 필름은 또한 기재의 온도 또는 습도에 기인한 치수 변화에도 광범위하게 대응할 수 있다.

본 발명의 수지-코팅 제품은 실온 경화 및 가열 경화가 모두 가능한 상기 코팅용 수지 조성물을 이용하여 제조할 수 있으며, 따라서 광범위한 건조- 및 경화- 조건 범위 또는 온도 범위에서 제조할 수 있다. 그러므로, 상기 수지-코팅 제품은 내열성이 불량한 기재를 병용할 수 있으며, 또한 가열이 어려운 작업 현장에서도 제조할 수 있기 때문에, 산업적 가치가 매우 높다. 또한, 본 발명의 수지-코팅 제품은 저장 안정성이 높은 상기 코팅용 수지 조성물을 사용하여 제조할 수 있으며, 또한 안료를 분산 및 배합한 경우에도 장기간 동안 보존이 가능하기 때문에, 임의의 착색을 유발하며, 따라서 디자인성이 높고, 또한 사용범위가 광대하다.

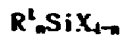
본 발명에 의한 수지-코팅 제품의 제조 방법에 의하면, 전술한 우수한 수지-코팅 제품을 손쉽게 수득할 수 있다.

(7) 청구의 범위

청구항 1

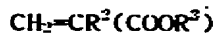
(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지 3의 정수이며, X 는 가수분해성 관능기이다) ; (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 및 (C) 경화 촉매;를 필수 성분으로 함유하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분 (A)가 상기 가수분해성 관능기 (X) 1당량당 물 0.001 내지 0.5몰을 사용하는 조건하에서, 상기 가수분해성 오르가노실란을 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액인 코팅용 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (A)가 고형 분획으로서 실리카 부분 (SiO_2 의 중량비로 환산한 Si 함량) 5 내지 95중량%를 함유하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (A)의 원료인 상기 가수분해성 오르가노실란의 50몰% 이상이 $n=1$ 을 갖는 오르가노실란인 코팅용 수지 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (A)의 pH 값이 2.0 내지 7.0 범위인 코팅용 수지 조성물.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (B)의 아크릴 수지가 공중합성 단량체로서, n -부틸 메타크릴레이트 및 n -부틸 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 및 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상, 및 글리시딜 메타크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 함유하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (B)의 아크릴 수지가 티올, 티오펜올 및 이들의 유도체로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 추가로 함유하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 성분 (B)의 아크릴 수지의 중량 평균 분자량이 폴리스티렌으로 환산하여 1,000 내지 50,000 범위인 코팅용 수지 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 성분 (B)의 아크릴 수지의 중량 평균 분자량이 폴리스티렌으로 환산하여 1,000 내지 12,000 범위인 코팅용 수지 조성물.

청구항 10

제1항, 제2항 또는 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 (A) 1 내지 99 중량부에, 상기 성분 (B) 1 내지 99중량부 (상기 성분 (A)와 성분 (B)의 합계는 100중량부임)가 배합되는 코팅용 수지 조성물.

청구항 11

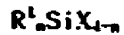
제1항, 제2항 또는 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 (C)의 경화 촉매가 알킬티타네이트, 주석 카르복실레이트, 알루미늄 화합물, 아민염, 아민계 실란 커플링제, 할로겐화 실란, 산 및 알칼리로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상인 코팅용 수지 조성물.

청구항 12

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된

콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지 3의 정수이며, X 는 가수분해성 관능기이다) ; (B) n -부틸 메타크릴레이트 및 n -부틸 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상, 트리메톡시실릴프로필 메타크릴레이트 및 트리메톡시실릴프로필 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상, 및 글리시딜 메타크릴레이트 및 글리시딜 아크릴레이트로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상을 공중합성 단량체로서 함유하는 공중합체인 아크릴 수지 ; 및 (C) 알킬티타네이트, 주석 카르복실레이트, 알루미늄 화합물, 아민염, 아민계 실란 커플링제, 할로겐화 실란, 산 및 알칼리로 구성되는 군에서 선택되는 하나 이상인 경화 촉매; 를 필수 성분으로 함유하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 13

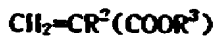
(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



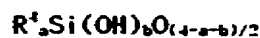
(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지 3의 정수이며, X 는 가수분해성 관능기이다) ; (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나인 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 및 (C) 경화 촉매 ; 및 (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며, 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산 ;

[화학식 3]



(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b 는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다) ; 을 필수 성분으로 함유하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 성분 (A) 1 내지 94 중량부에, 상기 성분 (B) 5 내지 50중량부 및 상기 성분 (D) 1 내지 94중량부 (상기 성분 (A), (B) 및 (D)의 합계는 100중량부임)가 배합되는 코팅용 수지 조성물.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 성분 (D)의 중량 평균 분자량이 폴리스티렌으로 환산하여 700 내지 20,000 범위인 코팅용 수지 조성물.

청구항 16

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

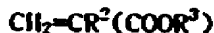
[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지 3의 정수이며, X 는 가수분해성 관능기이다) ; (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기

화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 :

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); (C) 경화 촉매 ; (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며, 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산 :

[화학식 3]

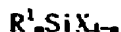


(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다) ; 및 (E) 안료;을 필수 성분으로 함유하는 코팅용 수지 조성물.

청구항 17

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n은 0 내지 3의 정수이며, X는 가수분해성 관능기이다) ; 및 (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 :

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다)를 함유하는 제1수지 용액 ; 및 (C) 경화 촉매 : 를 함유하는 제2수지 용액을 포함하는 2액형 코팅용 수지 조성물.

청구항 18

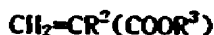
(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n은 0 내지 3의 정수이며, X는 가수분해성 관능기이다) ; 및 (C) 경화 촉매를 함유하는 제1수지 용액 ; 및 (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 :

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 를 함유하는 제2수지 용액을 포함하는 2액형 코팅용 수지 조

성물.

청구항 19

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지 3의 정수이며, X 는 가수분해성 관능기이다) ; 를 함유하는 제1수지 용액; 및 (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 및 (C) 경화 촉매;를 함유하는 제2수지 용액을 포함하는 2액형 코팅용 수지 조성물.

청구항 20

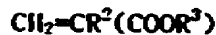
(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지 3의 정수이며, X 는 가수분해성 관능기이다) ; (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 및 (C) 경화 촉매 ; 를 함유하는 제1수지 용액; 및 (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며, 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산 ;

[화학식 3]



(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b 는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다.);을 함유하는 제2수지 용액을 포함하는 2액형 코팅용 수지 조성물.

청구항 21

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지

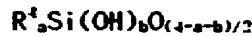
3의 정수이며, X는 가수분해성 관능기이다) ; 및 (C) 경화 촉매 ; 를 함유하는 제1수지 용액 ; 및 (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 및 (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며, 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산 ;

[화학식 3]



(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다);을 함유하는 제2수지 용액을 포함하는 2액형 코팅용 수지 조성물.

청구항 22

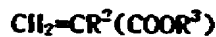
(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n은 0 내지 3의 정수이며, X는 가수분해성 관능기이다) ; (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 및 (C) 경화 촉매 ; 를 함유하는 제1수지 용액 ; 및 (C) 경화 촉매; 및 (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며, 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산 ;

[화학식 3]



(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다.); 를 함유하는 제2수지 용액을 포함하는 2액형 코팅용 수지 조성물.

청구항 23

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n은 0 내지 3의 정수이며, X는 가수분해성 관능기이다) ; (B) R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또

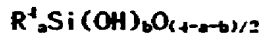
는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제2 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하기 화학식 2로 표시되는 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 :

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다.); 및 (C) 경화 촉매 ; 및 (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며, 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산 :

[화학식 3]



(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다);을 필수 성분으로 함유하는 코팅용 수지 조성물의 하나 이상의 경화 수지층을 기재의 표면에 갖는 수지-코팅 제품.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 기재와 상기 경화 수지층 사이에, 제1층으로서 하도제층을 추가로 포함하는 수지-코팅 제품.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 하도제층은 고형 분획으로서 에폭시 수지, 아크릴 수지, 아크릴 실리콘 수지, 염화 고무 수지, 우레탄 수지, 페놀 수지, 폴리에스테르 수지 및 멜라민 수지로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상을 10중량% 이상 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층인 수지-코팅 제품.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 하도제층은 (a-1) 하나의 분자내에 2개 이상의 이소시아네이트기를 함유하나 우레탄 결합은 갖지 않는 이소시아네이트 예비중합체 100중량부 ; (b-1) 하나의 분자내에 하나 이상의 메르캅토기와 2개 이상의 알콕시기를 함유하는 유기 실리콘 화합물 1 내지 100중량부 ; (c-1) 에폭시-변성 실리콘 수지 100중량부 이하 ; 및 (d-1) 오르가노주석 화합물 또는 유기산의 주석염, 또는 상기 오르가노주석 화합물 및 유기산의 주석염 0.01 내지 30중량부를 필수 성분으로 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층인 수지-코팅 제품.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 성분 (a-1)의 이소시아네이트 예비중합체내의 이소시아네이트기는 벤젠 고리에 직접 결합되지 않는 수지-코팅 제품.

청구항 28

제24항에 있어서, 상기 하도제층은 (a-2) 에틸렌-유형 단량체 99.5 내지 75몰%와, 화학식 $RSiX_mR'$ ($3-m$) (식중, R은 비닐기를 함유하는 1가의 탄화수소기이고, R' 는 C_{1-10} 의 1가 탄화수소기이며, X는 C_{1-4} 알콕실기, C_{2-6} 알콕시알콕실기 및 C_{2-4} 옥심기로 구성되는 군에서 선택되는 가수분해성 관능기이고, m은 1 내지 3의 정수임)로 표시되는 불포화기-함유 실리콘 화합물 0.5 내지 25몰%를 공중합시킴으로써 제조되는 가수분해성기-함유 비닐 공중합체 100중량부 ; 및 (b-2) 에폭시-변성 실리콘 수지 0.1 내지 50중량부를 필수 성분으로 함유하는 하도제 조성물의 경화 수지층인 수지-코팅 제품.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하도제층이 안료를 함유하는 수지-코팅 제품.

청구항 30

제23항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지층의 하나 이상이 2종 이상의 안료를 함유하는 수지 조성물의 분할 코팅 또는 2중 코팅, 또는 양자에 의해 형성된 모양을 갖는 경화 수지층인 수지-코팅 제품.

청구항 31

제23항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수지층의 하나 이상이 1종 이상의 안료를 함유하는 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층이고, 상기 경화 수지층상에, 안료를 함유하지 않는 코팅용 수지 조성물의 경화 수지층이 형성되는 수지-코팅 제품.

청구항 32

제23항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 휠 가공, 연신 가공, 타인 가공, 천공 가공, 절단 가공 및 프레스 가공중 하나 이상의 가공 공정을 수행하는 수지-코팅 제품.

청구항 33

제23항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 기재는 강판, 비철금속, 무기 경화체, 유리, 플라스틱 기재 또는 목재로 구성되는 군에서 선택되는 수지-코팅 제품.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 무기 경화체는 벌크 밀도가 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이고, 포화 급수시에서 절대 건조까지의 조건 변화에서의 치수 변화가 0.5% 이하인 수지-코팅 제품.

청구항 35

제33항에 있어서, 상기 무기 경화체는 돌기 가공부 또는 비균일한 모양, 또는 이들을 모두 갖는 수지-코팅 제품.

청구항 36

기재의 표면에 하나 이상의 수지층을 형성시키는 단계를 포함하고, 상기 수지층의 하나 이상이

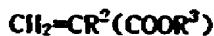
(A) 하기 화학식 1로 표시되는 가수분해성 오르가노실란을 유기 용매, 물 또는 이들의 혼합물에 분산된 콜로이드성 실리카 중에서 부분 가수분해시킴으로써 제조되는 오르가노실란의 실리카-분산 올리고머 용액 ;

[화학식 1]



(식 중, R^1 은 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, n 은 0 내지 3의 정수이며, X 는 가수분해성 관능기이다) ; (B) 하기 화학식 2로 표시되고 식중의 R^3 이 치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기인 하나 이상의 제1아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 상기 화학식 2로 표시되며 식중의 R^3 이 에폭시기, 글리시딜기, 또는 이중 하나의 기 또는 두 개의 기를 함유하는 탄화수소기인 하나 이상의 제2아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 및 상기 화학식 2로 표시되고 식중의 R^3 이 알콕시실릴기 또는 할로겐화 실릴기를 함유하는 탄화수소기인 하나 이상의 제3아크릴레이트 또는 메타크릴레이트의 공중합체인 아크릴 수지 ;

[화학식 2]



(식 중, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이다) ; (C) 경화 촉매 ; 및 (D) 하기 화학식 3 (평균 조성식)으로 표시되며 분자내에 실란올기를 갖는 폴리오르가노실록산 ;

[화학식 3]



(식 중, R^4 는 호모- 또는 헤테로-치환 또는 비치환된 C_{1-9} 의 1가 탄화수소기 또는 페닐기이고, a 및 b 는 각각 $0.2 \leq a \leq 2$, $0.0001 \leq b \leq 3$ 및 $a+b < 4$ 의 관계를 만족하는 수이다) ;을 필수 성분으로 함유하는 코팅용 수지 조성물을 상기 기재의 표면에 코팅한 후, 상기 코팅용 수지 조성물을 경화시킴으로써 형성되는 수지-코팅 제품의 제조방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 수지층을 형성시키기 전에, 상기 기재의 표면에 하도제 조성물을 코팅하고, 상기 하도제 조성물을 경화시킴으로써, 상기 기재의 표면에 제1층으로서 하도제층을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 수지-코팅 제품의 제조 방법.

청구항 38

제36항 또는 제37항에 있어서, 상기 기재의 표면에 상기 하도제층 또는 상기 수지층, 또는 이들 모두를 형성시킨 후, 휨 가공, 연신 가공, 타인 가공, 천공 가공, 절단 가공 및 프레스 가공중 하나 이상의 가공을 수행하는 단계를 추가로 포함하는 수지-코팅 제품의 제조 방법.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 가공후, 하나 이상의 수지층을 형성시키는 단계를 추가로 포함하는 수지-코팅 제품의 제조 방법.

청구항 40

제36항 또는 제37항에 있어서, 상기 기재는 강판, 비철 금속, 무기 경화체, 유리, 플라스틱 기재 또는 목재로 구성되는 군에서 선택되는 수지-코팅 제품의 제조 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 상기 무기 경화체는 벌크 밀도가 $0.5\text{g}/\text{cm}^3$ 이상이고, 포화 급수시에서 절대 건조까지의 조건 변화에서의 치수 변화가 0.5% 이하인 수지-코팅 제품의 제조 방법.